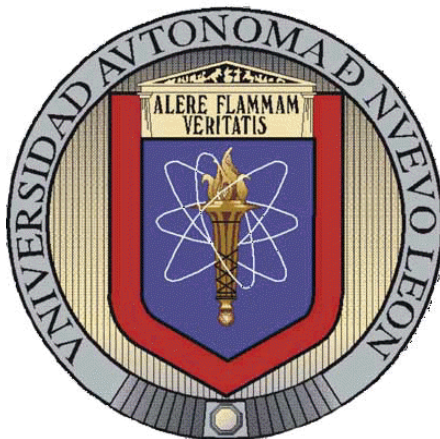


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**PREPARACIÓN DE MATERIALES MICRO- Y NANO-ESTRUCTURADOS  
PARA LA ADSORCIÓN DE ASFALTENOS DEL CRUDO DE PETRÓLEO**

**POR**

**CESAR MAXIMO OLIVA GONZÁLEZ**

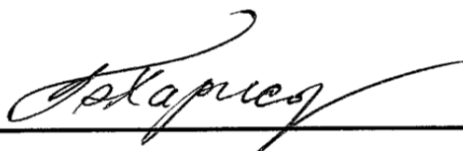
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE  
LOS MATERIALES**

**JUNIO, 2018**

# **PREPARACIÓN DE MATERIALES MICRO- Y NANO- ESTRUCTURADOS PARA LA ADSORCIÓN DE ASFALTENOS DEL CRUDO DE PETRÓLEO**

**Los miembros del Comité de Tesis aprobamos la tesis realizada por el alumno Cesar Maximo Oliva González, matricula 1489595, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales**

## **Comité de Tesis**



**Dr. Boris Ildusevich Kharissov**

**Presidente**



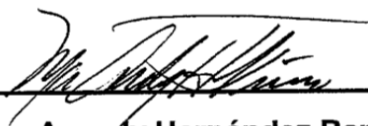
**Dr. Israel Alejandro López Hernández**

**Secretario**



**Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro**

**Vocal**



**Dra. Aracely Hernández Ramírez**

**SUBDIRECTORA DE POSGRADO**

**Facultad de Ciencias Químicas**

## **Agradecimientos**

A CONACYT, por la beca otorgada que me permitió seguir con mis estudios y obtener el grado de maestría en ciencias con orientación en química de los materiales.

A La Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas, por permitirme utilizar sus instalaciones para efectuar el proyecto, además, de sus excelentes investigadores que me apoyaron a aprender nuevas cosas y dieron importantes contribuciones al proyecto.

Dr. Boris Ildusovich Kharissov, por darme el honor el honor de trabajar con él en sus proyectos, así como enseñarme a mejorar en mis áreas de oportunidad, es un verdadero gusto trabajar con él.

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada, por apoyarme y darme grandes consejos que me ayudaron a mejorar y a obtener conocimientos.

A mi padre Julio Cesar Oliva Rosales y a mi Madre Rosa Guadalupe González Guajardo, quienes me han educado amorosamente, además de enseñarme a que obrar bien es la mejor manera de contribuir a la sociedad y que en esta vida hay que esforzarse y trabajar para alcanzar nuestros sueños e ideales, sin duda mi gran ejemplo a seguir y espero algún día poder regresarles, aunque sea un poco de felicidad que me han dado a través de los años.

A mi hermana Consuelo Oliva González por apoyarme y escucharme durante todos estos años, gracias a ella y sus consejos he logrado superarme cada vez más.

# Resumen

**Cesar Maximo Oliva González**

**Fecha de graduación: Junio, 2018**

**Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas**

**Título:** Preparación de materiales micro- y nano-estructurados para la adsorción de asfaltenos del crudo de petróleo

**Número de páginas: 82**

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias  
con Orientación en Química de los Materiales

Campo de estudio: Ciencia de los materiales

**Propósito y método de estudio:** En la actualidad, los procesos de extracción y refinamiento del petróleo son de gran importancia, debido a que de estos procesos proviene la mayor parte de la energía que utiliza el ser humano en sus actividades cotidianas. Los procesos que involucran petróleo pesado suelen tener mayores problemas al momento de extraer y refinar el hidrocarburo. Las investigaciones han revelado que estos problemas son debido a los asfaltenos que aumenta la viscosidad del crudo y precipitan generando obstrucciones. Los métodos tradicionales para resolver estos problemas suelen ser relativamente costosos, no garantizan la re-precipitación de los asfaltenos y en ocasiones generan problemas mayores, sin embargo, se han generado materiales basados en óxidos que tienen la capacidad de adsorber los asfaltenos, los cuales son fáciles de ser implementados en las refinerías actuales e impiden la re-precipitación de los asfaltenos al removerlos del crudo de petróleo y pueden ser reutilizados. Es por eso que el objetivo de este trabajo es sintetizar el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$  y posteriormente determinar su capacidad de adsorber asfaltenos para su uso potencial en la industria de los hidrocarburos.

## **Contribución y conclusión:**

La síntesis de los distintos óxidos se llevó a cabo mediante la técnica de auto combustión en solución ( $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ) y precipitación controlada (hematita,  $\text{NiO}$ ). Se obtuvieron las capacidades de adsorción de los óxidos y se realizó un estudio comparativo con dos diferentes tipos de asfaltenos. Las diferencias de las capacidades de adsorción de los materiales se justifican debido al tipo de petróleo y las distintas interacciones superficiales de los óxidos y el asfalto.

Firma del director: \_\_\_\_\_

# Índice

Listas de Figuras .....	vi
Lista de Tablas .....	viii
Lista de Abreviaturas .....	ix
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Importancia de los hidrocarburos.....	1
1.2 Problemáticas en la industria del petróleo.....	2
1.3 Asfaltenos .....	4
1.5 Justificación.....	7
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>8</b>
2.1 Antecedentes .....	8
2.2 Estrategias para la disminución del efecto de los asfaltenos. ....	8
2.1.1 Adsorbentes basados en minerales .....	11
2.1.2 Adsorbentes basados en metales.....	14
2.1.3 Adsorbentes basados en óxidos .....	18
2.2 Aportación científica .....	27
2.3 Hipótesis .....	28
2.4 Objetivo general.....	28
2.5 Objetivos específicos.....	28
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1 Extracción de asfaltenos .....	30
3.2 Síntesis de la hematita .....	31
3.3 Síntesis del óxido de níquel(II) .....	31
3.4 Síntesis del óxido mixto $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$ .....	32
3.5 Determinación de la capacidad de adsorción de asfaltenos .....	34
3.6 Capacidad de remoción de petróleo. ....	35
3.7 Caracterización .....	35
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
4.1 Extracción de asfaltenos .....	37
4.2 Síntesis de la hematita .....	40
4.3 Síntesis del óxido de níquel(II) .....	43

<b>4.4 Síntesis del óxido mixto <math>\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4</math></b> .....	<b>47</b>
<b>4.5 Capacidades de adsorción de asfaltenos</b> .....	<b>53</b>
<b>4.5.1 Adsorción de asfaltenos AP1</b> .....	<b>56</b>
<b>4.5.2 Adsorción de asfaltenos AP2</b> .....	<b>60</b>
<b>4.6 Capacidad de remoción de petróleo</b> .....	<b>65</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>68</b>
<b>6. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>69</b>
<b>7. REFERENCIAS</b> .....	<b>71</b>

## Listas de Figuras

<b>Figura 1 Consumo total de la energía.</b>	<b>2</b>
<b>Figura 2 Moléculas presentes en los asfaltenos.</b>	<b>5</b>
<b>Figura 3 (a) Placa de hierro después de ser sumergido en una solución de asfaltenos concentrado; (b) placa de hierro después de ser lavada con n-heptano temperatura ambiente. Xing <i>et al.</i></b>	<b>16</b>
<b>Figura 4 Solución de asfaltenos con una concentración de 500 ppm, antes y después de ser tratado con nanopartículas de NiO, Reproducido con permiso de la American Chemical Society<sup>56</sup>.</b>	<b>19</b>
<b>Figura 5 Micrografías FE-SEM de (a) muestras de NiO, (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) WO<sub>3</sub>, (d) MgO, (e) CaCO<sub>3</sub> y (f) ZrO<sub>2</sub> antes y después de la adsorción de asfaltenos, Reproducido con permiso de la American Chemical Society<sup>57</sup>.</b>	<b>20</b>
<b>Figura 6 Espectro de infrarrojo del asfalteno extraído de la fuente No. 1.</b>	<b>38</b>
<b>Figura 7 Espectro de infrarrojo del asfalteno extraído de la fuente No. 2</b>	<b>39</b>
<b>Figura 8 Espectros de infrarrojo de la síntesis de la hematita, antes y después de recibir el tratamiento térmico.</b>	<b>41</b>
<b>Figura 9 Difractogramas de la hematita sintetizada con dos tratamientos térmicos durante 2h.</b>	<b>42</b>
<b>Figura 10 Espectros de infrarrojo de la síntesis del óxido de níquel (II), con tratamientos térmicos a 0, 500 y 600 °C.</b>	<b>45</b>
<b>Figura 11 Difractogramas del óxido de níquel(II) sintetizada con dos distintos tratamientos térmicos durante 2h.</b>	<b>46</b>
<b>Figura 12 Difractogramas del óxido mixto sintetizada con el método de estado sólido partiendo de hematita y óxido de níquel(II), a una temperatura de 800 °C utilizando 2 (MX08002) y 4 h (MX08004) de tratamiento.</b>	<b>48</b>
<b>Figura 13 Difractogramas del óxido mixto sintetizada con el método de auto combustión en solución, U8006h y U8004h, son síntesis que utilizan como combustible la urea con tratamiento térmico de 800 °C de 6 y 4 horas respectivamente, G8006h y G8004h son experimentos utilizando como combustible glicina y se le dio tratamiento térmico de 800 °C durante 6 y 4 horas respectivamente.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 14 Imágenes de SEM de los óxidos utilizados en las pruebas de adsorción de asfaltenos: a) hematita b) NiO y c) Ni<sub>(3/2)x</sub>Fe<sub>((8/3)-x)</sub>O<sub>4</sub>.</b>	<b>52</b>
<b>Figura 15 Soluciones antes y después de las pruebas de capacidad de adsorción.</b>	<b>54</b>
<b>Figura 16 Cinéticas de adsorción de la hematita, NiO y Ni<sub>(3/2)x</sub>Fe<sub>((8/3)-x)</sub>O<sub>4</sub>, en un rango de 10- 80 min, utilizando soluciones de asfalteno AP1 a una concentración de 1000 ppm.</b>	<b>57</b>

<b>Figura 17 Capacidades de adsorción de la hematita, el óxido de níquel(II) y el óxido mixto (<math>\text{Ni}_{(3/2)}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4</math>), utilizando soluciones de asfalto AP1 a distintas concentraciones (1000, 3000 y 5000 ppm).</b>	<b>59</b>
<b>Figura 18 Cinéticas de adsorción en una disoluciones de asfalto AP2 a una concentración de 1000 ppm, utilizando como adsorbentes hematita, NiO y <math>\text{Ni}_{(3/2)}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4</math>.</b>	<b>61</b>
<b>Figura 19 Capacidades de adsorción de la hematita, el óxido de níquel(II) y el óxido mixto (<math>\text{Ni}_{(3/2)}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4</math>), utilizando soluciones de asfalto AP2 a distintas concentraciones (1000, 3000 y 5000 ppm).</b>	<b>63</b>
<b>Figura 20 Remoción de petróleo en la hematita, óxido de níquel(II) y el óxido mixto.</b>	<b>66</b>



## **Lista de Tablas**

<b>Tabla 1 Minerales naturales que se utilizan para adsorber asfaltenos.</b>	<b>14</b>
<b>Tabla 2 Minerales naturales que se usan para adsorber asfaltenos.</b>	<b>18</b>
<b>Tabla 3 Capacidad de adsorción de algunos óxidos metálicos.</b>	<b>24</b>
<b>Tabla 4 Parámetros de los modelos cinéticos a) Lagergren pseudo primer orden b) Ho pseudo segundo orden, para los distintos óxidos en asfaltenos AP1.</b>	<b>58</b>
<b>Tabla 5 Parámetros de los modelos cinéticos a) Lagergren pseudo primer orden b) Ho pseudo segundo orden, para los distintos óxidos en asfaltenos AP2.</b>	<b>62</b>

## **Lista de Abreviaturas**

<b>SEM</b>	<b>Microscopía electrónica de barrido</b>
<b>DRX</b>	<b>Difracción de rayos-X</b>
<b>FCQ</b>	<b>Facultad de Ciencias Químicas</b>
<b>FT-IR</b>	<b>Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier</b>
<b>UV-Vis</b>	<b>Espectrometría ultravioleta-visible</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Importancia de los hidrocarburos.

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados principalmente por átomos de carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos que son extraídos en estado líquido de una formación geológica, reciben el nombre de petróleo<sup>1</sup>, en cambio, los hidrocarburos extraídos de forma natural en estado gaseoso son denominados gas natural. Cada yacimiento posee cualidades únicas y distintos comportamientos de fase, en el caso del petróleo este puede ser clasificado de acuerdo a su densidad en petróleo pesado ( $>0.87 \text{ g/cm}^3$ ), ligero ( $0.87\text{-}0.83 \text{ g/cm}^3$ ) y superligero ( $<0.83 \text{ g/cm}^3$ )<sup>2</sup>.

Por otra parte, el petróleo también puede ser clasificado dependiendo de su concentración de azufres en petróleo dulce cuando contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, este tipo de petróleo es considerado de alta calidad y su principal aplicación es en la producción gasolina. Por otro lado, está el petróleo agrio que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición, por lo tanto, la mayor presencia de azufre aumenta el costo de refinamiento de esta clase de petróleo, razón por la cual es usado mayormente en productos destilados como el diesel.

Los hidrocarburos son la principal fuente de energía para el mundo moderno, produciendo el 56.7% de la energía total consumida (figura 1). El petróleo es el

hidrocarburo que más energía produce, aportando el 33% de la energía total en el mundo<sup>3</sup>, por esta razón la investigación de nuevas tecnologías que ayuden a mejorar el proceso de extracción, refinación, transporte y almacenamiento de los hidrocarburos tiene gran impacto en el mundo moderno.

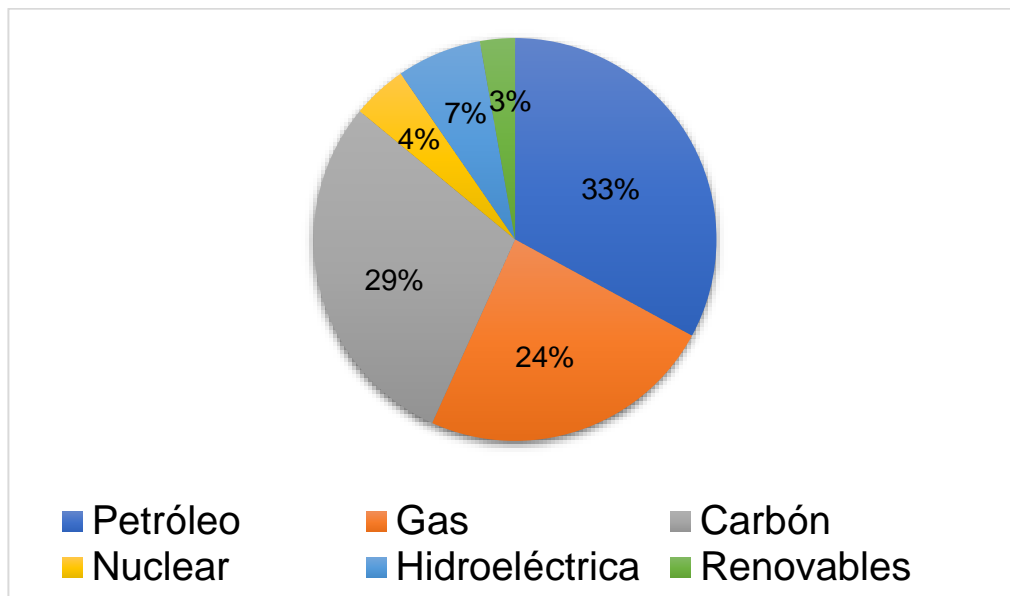


Figura 1 Consumo total de la energía mundial en el año 2016.

## 1.2 Problemáticas en la industria del petróleo.

El petróleo debe de pasar por una serie de etapas antes de ser utilizado como recurso energético, entre las principales etapas se encuentran: la extracción, la refinación, el transporte y el almacenamiento<sup>4</sup>. Cada una de las etapas del proceso del petróleo, presenta sus propias dificultades a superar, por lo que se

han realizado numerosas investigaciones para encontrar los principales factores que generan los problemas.

Con respecto al petróleo clasificado como pesado, ha demostrado presentar la mayor cantidad de problemas en cada una de las etapas de proceso<sup>5</sup>, esto es debido a su alta viscosidad, por esta razón, las refinerías prefieren usar petróleo ligero y super-ligero<sup>6</sup>. Cabe resaltar que las reservas de petróleo pesado son las más abundantes ocupando un 62.2% de las reservas totales en el mundo.

En relación con los problemas más importantes generados por el petróleo pesado, son causantes de grandes pérdidas económicas por el daño causado a los equipos, principalmente daños a las tuberías y bombas que son utilizados durante la extracción del hidrocarburo<sup>7</sup>. Los daños causados a los equipos son debido a la formación de precipitados en las superficies de las partes móviles de los equipos de las bombas de extracción y en el caso de las tuberías se generan obstrucciones que impiden el paso del hidrocarburo<sup>8</sup>, además, por el contenido de azufre en el petróleo pesado, son muy comunes los problemas de corrosión en los equipos utilizados durante la extracción.

Además de los daños causados a los equipos, los precipitados que aparecen en el petróleo ocasionan perdidas dentro del yacimiento, el almacenamiento y el transporte. Los precipitados atrapan el petróleo dentro de sus matrices y se adhieren a la superficie del contenedor donde se encuentren, las matrices de los precipitados requieren una alta temperatura para liberar el petróleo en su interior<sup>9</sup>. Los precipitados aumentan la cantidad de energía que se tiene que aplicar durante la refinación del petróleo para extraer cada uno de sus derivados<sup>10</sup>.

Tal como se ha mencionado, la capacidad del petróleo pesado para generar precipitados y su alta viscosidad, están directamente relacionadas a la concentración de moléculas de alto peso molecular conocidas como asfaltenos que se encuentran suspendidas en el petróleo.

### **1.3 Asfaltenos**

Los asfaltenos son una familia de compuestos orgánicos del petróleo crudo y representan la fracción más pesada del petróleo, por lo general presentan núcleos aromáticos unidos a grandes cadenas alifáticas (figura 2). Los asfaltenos también pueden poseer heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre<sup>11</sup>. Las mezclas de asfaltenos que se encuentran en el petróleo presentan variaciones en sus propiedades y concentraciones. Los metales presentes en la superficie del yacimiento que contiene el petróleo pueden influir en las estructuras de los asfaltenos, metales como vanadio, níquel y hierro pueden integrarse dentro de las estructuras de los asfaltenos<sup>12</sup>.

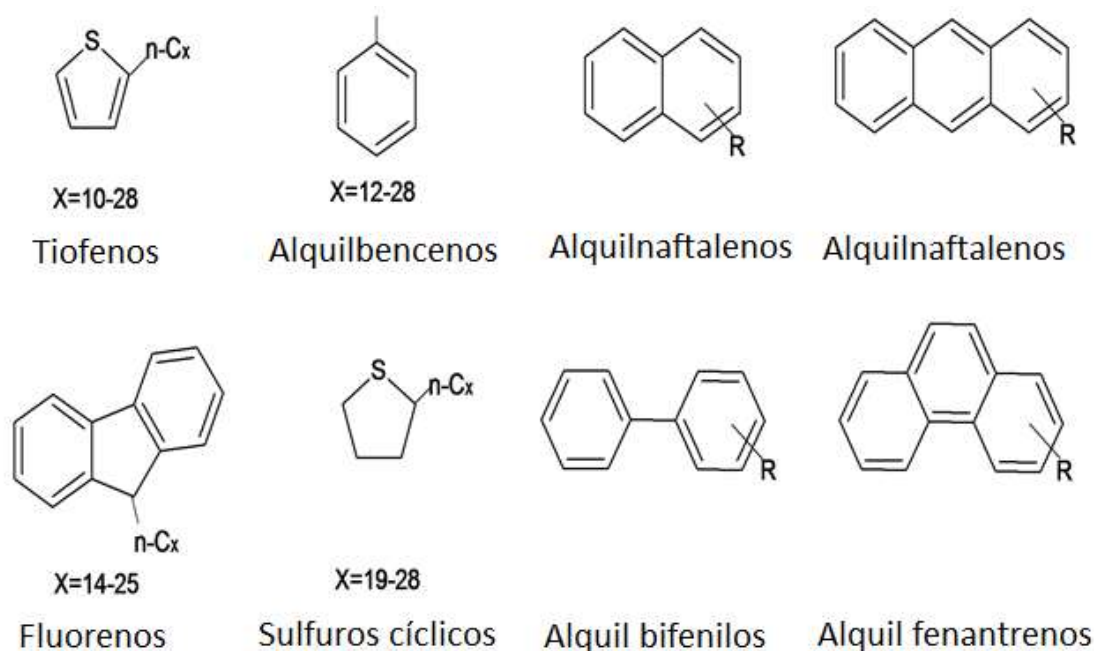


Figura 2 Moléculas presentes en los asfaltenos.

La composición de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen, existen ciertas similitudes entre estas moléculas al ser parte de la misma familia de compuestos orgánicos<sup>13</sup>, entre las que se encuentran, su elevado punto de ebullición, gran capacidad de agregación, son solubles en solventes aromáticos (por ejemplo, tolueno o benceno) e insolubles en n-parafinas (por ejemplo, el heptano y hexano), además poseen un alto peso molecular que puede variar entre valores de 500 a 1000 u.

Los asfáltenos se encuentran en forma de suspensión coloidal en el petróleo, esto se puede explicar debido a que la superficie de las partículas de los asfaltenos, dispersas en una fase continua como es el petróleo, se encuentra totalmente rodeada de resina en forma micelar, los asfaltenos se difunden en el

crudo de petróleo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento browniano.

Por otra parte, las resinas en el crudo de petróleo son las responsables de mantener separados a los asfaltenos impidiendo su aglomeración, debido a que las fuerzas de repulsión son mayores a las fuerzas de atracción de Van der Waals<sup>14</sup>. Sin embargo, si a este sistema coloidal se le inyecta un solvente ionizador o se le aplica una perturbación fisicoquímica como las que suceden en la producción de pozos<sup>15</sup>, causa que las resinas abandonen la micela, debilitando las fuerzas de repulsión. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalto con movimiento browniano presenten contacto en áreas libres de resina<sup>16</sup>, se unirán y formaran un cúmulo de asfaltenos, es decir se producirá un fenómeno de agregación, esto produce la desestabilización del sistema, que se puede traducir en la agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de material insoluble en el crudo líquido.

Durante el proceso de refinamiento del crudo de petróleo, los asfaltenos quedan en el fondo de la torre de destilación debido a su alto punto de ebullición, en comparación a las demás fases del petróleo. Los asfaltenos tienen diversas aplicaciones una vez separados del petróleo, por ejemplo al mezclarse con grava se utiliza para pavimentar carreteras y en combinación con algunos catalizadores es posible obtener sustancias orgánicas de gran interés industrial<sup>17</sup>.



## **1.5 Justificación**

En base a la existente demanda por disminuir los problemas en la industria del petróleo y el creciente estudio de los óxidos metálicos para solucionarlos, el presente trabajo tiene como objetivo la obtención de materiales micro- y nanoestructurados para la adsorción de asfaltenos utilizando como base óxidos metálicos de níquel y hierro.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Antecedentes**

El desarrollo de nuevas tecnologías y procesos que ayuden a mejorar el proceso de obtención de los hidrocarburos es un tema importante para la ciencia y las industrias, debido a la gran necesidad por generar energía, esto ha causado que los yacimientos de petróleo ligero se redujeran drásticamente en los últimos años, siendo esto una gran preocupación, debido a que la otra alternativa es la explotación de pozos de petróleo pesado, sin embargo, los problemas que este tipo de petróleo causan en los equipos lo hace una opción poco viable sin recibir tratamientos previos, para resolver los efectos adversos del petróleo pesado se han desarrollado varias técnicas para disminuir la viscosidad y los agregados formados por los asfaltenos en el crudo de petróleo pesado

Para disminuir los efectos adversos que ocasionan los asfaltenos en el proceso de extracción y refinación del petróleo, se han propuesto diversos métodos con el fin de evitar su deposición <sup>18</sup>.

### **2.2 Tratamientos y métodos para la disminución del efecto de los asfaltenos.**

Los tratamientos para disminuir los efectos adversos de los asfaltenos se pueden clasificar en técnicas mecánicas, químicas, térmicas, biológicas y otros tratamientos <sup>19</sup>.

Las técnicas que engloban los tratamientos mecánicos incluyen “stripping” manual/mecánico, vibraciones mecánicas, rascado, etc. De entre todos los métodos el “stripping” manual es probablemente el más antiguo para eliminar los depósitos de asfaltenos <sup>20</sup>. Una de las principales ventajas de estos métodos es el daño mínimo que causan en el yacimiento, sin embargo, la aplicación es limitada al tiempo y los equipos, cabe agregar que existe el peligro de que las herramientas se dañen en el yacimiento, además los métodos mecánicos a emplear son caros y dependen del lugar donde se quieran eliminar los depósitos de asfaltenos.

Respecto a los tratamientos químicos incluyen técnicas como la adición de solventes no polares, coagulantes, floculantes y dispersantes, los cuales controlan la precipitación y la deposición de los asfaltenos <sup>21</sup>, cabe resaltar, que las elecciones de los tratamientos químicos dependen del tipo y características del yacimiento, así como de los asfaltenos presentes. Algunas investigaciones demuestran que, entre los tratamientos químicos, los inhibidores básicos son más efectivos en crudos donde las resinas se encuentran en mayor proporción, mientras que los inhibidores ácidos son más efectivos en crudos con alta polaridad y mayor presencia de asfaltenos.

En el caso de los tratamientos térmicos incluyen inyección de vapor<sup>22</sup>, inyección de agua caliente, combustión *in situ*<sup>23</sup>, técnicas de microondas<sup>24</sup> y el uso de reacciones químicas exotérmicas, etc. <sup>25,26</sup>. Sin embargo, estos tratamientos tienen limitaciones significativas, los aceites calientes causan grandes daños en el yacimiento o a las tuberías, si se acumula grandes depósitos. En el caso de

los productos químicos exotérmicos son relativamente costosos con respecto a los demás tratamientos. Es necesario agregar que estos métodos requieren un monitoreo constante para evitar cualquier tipo de incidente<sup>27</sup>.

Los métodos biológicos son quizás los más recientes, algunos ejemplos son la aplicación *in-situ* de bacterias anaerobias, aerobias y otros microorganismos. Una de las grandes desventajas de estos métodos es el tiempo que se necesita para generar la biodegradación<sup>28</sup>, este proceso es lento y puede requerir de meses e incluso años. Además, el conocimiento del mecanismo de biodegradación del asfalteno es quizás el menos conocido<sup>29</sup>.

Los métodos convencionales mencionados anteriormente, también conocidos como métodos de conservación de los asfaltenos, suelen tener altos costos, tienen efectos temporales, requieren de tratamiento adicionales al crudo de petróleo y no garantizan que no se genere una re-deposición de los asfaltenos<sup>20</sup>. Además, requieren equipos complejos y en diversas ocasiones pueden generar problemas aún más difíciles de solucionar.

Recientemente se han difundido el uso de las estrategias conocidas como rechazo de los asfaltenos<sup>30</sup>, las cuales se basan en el uso de técnicas y materiales que remueven los asfáltenos que se ubican en la matriz del crudo de petróleo, estas estrategias son más prácticas, menos costosas y no requieren análisis previos del crudo. Con respecto a las estrategias de conservación de los asfaltenos, algunos ejemplos de estas estrategias son la ultrafiltración<sup>31</sup>, el uso de membranas<sup>32</sup> y materiales adsorbentes<sup>33</sup>. En el caso de las membranas y la ultrafiltración, son técnicas menos utilizadas de las tres debido a que, aunque son

efectivas, la alta viscosidad del medio y la gran cantidad de precipitados en el crudo, provocan que las membranas y filtros tiendan a saturarse rápidamente, lo que causa que se cambien y limpien con mucha frecuencia<sup>34</sup>.

El uso de materiales adsorbentes es la estrategia que más destaca entre las mencionadas anteriormente, esto debido a su fácil implementación en las refinerías y equipos de extracción en la actualidad además son materiales reutilizables al desorber el asfalteno que se encuentra en su superficie, para remover los asfaltenos del adsorbente generalmente se utilizan lavados con solvente.

Existen distintos materiales adsorbentes que se han investigado, siendo los materiales cerámicos los que cuentan con mayor número de reportes. Sin embargo, recientes estudios muestran que los óxidos metálicos poseen un gran potencial para ser aplicados como adsorbentes de asfaltenos, esto debido a las interacciones superficiales entre los óxidos y los heteroátomos presentes en los asfaltenos. Además, algunos adsorbentes basados en óxidos metálicos tienen la capacidad de funcionar como catalizador para la descomposición térmica de los asfaltenos.

#### **2.1.1 Adsorbentes basados en minerales**

Entre los materiales que se han utilizado para la adsorción de asfaltenos, se han investigado principalmente minerales que se encuentran en la naturaleza debido a su bajo costo y alta disponibilidad. Cabe mencionar que estas arcillas también

pueden encontrarse de forma natural en los yacimientos, lo cual genera grandes pérdidas del hidrocarburo líquido<sup>35</sup>, esto debido a que también tienen la capacidad de adsorber hidrocarburos de menor peso molecular.

Uno de los registros más antiguos de adsorbentes de asfaltenos<sup>36</sup> donde se busca eliminar asfaltenos del crudo de petróleo, es el uso del feldespato, que demostró una capacidad de adsorción de 0.94 mg/cm<sup>2</sup>. Al estudiar el mecanismo de su adsorción de asfaltenos, se indicó que las partículas finas de feldespato tienen preferencia por los asfaltenos de mayor polaridad. En una investigación relacionada se utilizó cuarzo para adsorber asfaltenos con alto contenido de azufre <sup>36</sup>, este material mostró que las especies que adsorbió no alteran los aspectos superficiales después de ser desorbidas. Por lo tanto, este mineral no se ve afectado por la presencia de especies orgánicas con grupos que contengan azufre adsorbidas en su superficie, también, es capaz de adsorber asfaltenos de manera selectiva, aunque la cantidad adsorbida es mínima.

Los materiales minerales que han demostrado tener mejores capacidades como adsorbentes son la calcita Bedford (97.3% SiO<sub>2</sub>, 1.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5% MgCO<sub>3</sub>), arenisca Berea (93.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.86% FeO, 0.54% MgO, 0.25% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.11%), y aquellos en base a la dolomita CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <sup>37</sup>. Estos materiales en condiciones estándar son capaces de adsorber hidrocarburos pesados. Además, de estos materiales el mismo autor reporta una comparativa de la capacidad de adsorción de otros tres materiales que se describen a continuación: la dolomita que tiene la capacidad de adsorción más alta con 13.1 mg/g, seguida de calcita Bedford con una capacidad de adsorción de 12.8 mg /g y arenisca Berea con 6.8 mg/g <sup>37</sup>. El

autor concluye que los principales factores que influyeron en la capacidad de adsorción de estos materiales son la morfología y el área de superficie.

Así mismo en el año 2016, Shanshan W. *et.al.*<sup>38</sup> otro mineral muy común en la corteza terrestre, la caolinita, con el fin de adsorber asfaltenos. Este estudio se planteó debido a que este material está presente en los yacimientos de petróleo, la capacidad de adsorción experimental de caolinita en contacto con asfaltenos fue de 62 mg/g, sin embargo al utilizar la caolinita de nuevo sin desorber los asfaltenos de la primera prueba, esta adsorbió hasta 114 mg/g, esto es debido a que los asfaltenos debido a su capacidad de aglomeración, formaron una multicapa, sin embargo, el proceso de adsorción es irreversible por lo cual este material no es viable para ser usado más de dos veces como adsorbente a nivel industrial.

Otros materiales naturales importantes y frecuentemente estudiados son la limolita y montmorillonita  $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>39</sup>. Se compararon dos montmorillonitas, una con átomos de calcio y otra con átomos de sodio, con caolinita microporosa sintética  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , los estudios utilizaron condiciones estándar y se sumergieron durante 300 min, se obtuvieron los resultados de adsorción que se muestra a continuación: caolinita macroporosa (2.30 mg/g) > montmorillonita de calcio (1.2 mg/g) > montmorillonita de sodio (0.80 mg/g) > limolita (0.75 mg/g). Estas capacidades si son comparadas con las obtenidas por<sup>37</sup> son significativamente menores, pero esto es debido a la diferencia de los asfaltens utilizados, esto es explicado debido a que los asfaltenos en este estudio presentan grupos funcionales más electronegativos, esto ayuda a aumentar las

interacciones entre sus adsorbentes y los heteroátomos de los asfaltenos. Otros ejemplos de adsorbentes se utilizan, se observar en la tabla 1

Tabla 1 Minerales naturales que se utilizan para adsorber asfaltenos.

Año	Autor [referencia]	Compuesto	Adsorción de asfaltenos (mg/m <sup>2</sup> )
2011	Lopez-Linares <i>et al.</i> <sup>39</sup>	Kaolinita cristalizada	4.90
2015	Mohammadi, M. <i>et al.</i> <sup>40</sup>	Calcita (dover)	3.40
2015	Mohammadi, M. <i>et al.</i> <sup>40</sup>	Kaolinita	3.36
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Limestone	2.77
2013	Wang, S. <i>et al.</i> <sup>42</sup>	Kaolinita china	2.75
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Arena Ottawa	2.20
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Dickita	2.10
2014	Liu, G. <i>et al.</i> <sup>43</sup>	Sandstone	2.06
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Fluorita	2.00
2012	Mohammadi, M. <i>et al.</i> <sup>40</sup>	Limestone india	1.82
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Cuarzo	1.69
2010	Saraji S. <i>et al.</i> <sup>44</sup>	Dolomita	1.65
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Kaolin	1.56
2010	Saraji S. <i>et al.</i> <sup>44</sup>	Dolomita	1.46
2004	Almehaideb, R. A. <i>et al.</i> <sup>45</sup>	Berea sandstone	1.43
2013	Clopotel, C. <i>et al.</i> <sup>46</sup>	Kaolin	1.40
2013	Clopotel, C. <i>et al.</i> <sup>46</sup>	Alumina	1.30
2010	Ahmed, F. <i>et al.</i> <sup>47</sup>	Granito	1.20
2013	Clopotel, C. <i>et al.</i> <sup>46</sup>	Silica	1.10
2004	Almehaideb, R. A. <i>et al.</i> <sup>45</sup>	Illita	1.08
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Feldespar	0.94
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Clorita con Fe	0.89
2010	Ahmed, F. <i>et al.</i> <sup>47</sup>	Granito p6	0.68
2014	Liu, G. <i>et al.</i> <sup>43</sup>	Silica	0.63
2010	Ahmed, F. <i>et al.</i> <sup>47</sup>	Riverton limestone	0.63
2014	Liu, G. <i>et al.</i> <sup>43</sup>	Alumina	0.53
2014	Adams, J. J.. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Smectite (montmorillonite)	0.29
2004	Almehaideb, R. A. <i>et al.</i> <sup>45</sup>	Clorita	0.24

### 2.1.2 Adsorbentes basados en metales

Las superficies de metales y óxidos metálicos son de gran interés, teniendo en cuenta que su capacidad de adsorción puede influir en los materiales utilizados en los procesos de extracción<sup>48</sup>. Con este enfoque se estudiaron la interacción



de asfaltenos (específicamente aquellos con una cadena de 7 carbonos) sobre acero inoxidable (304L), polvo de aluminio y hierro<sup>49</sup>. Estos metales son utilizados en los equipos de las refinerías y en las extracciones del petróleo en los yacimientos. Los materiales estudiados tienen una tendencia a una adsorción de tipo I (tipo de isoterma de adsorción de Langmuir) es observada en todos los casos, la adsorción varía desde 0.25 mg/m<sup>2</sup> a 2.7 mg/m<sup>2</sup>, de estos tres el acero inoxidable tiene la capacidad de adsorción más alta, mientras que el aluminio y el hierro elemental contaron con una adsorción de 1.35 mg/m<sup>2</sup> y 0.45 mg/m<sup>2</sup>, respectivamente. Resultados relacionados con el acero inoxidable mostraron (Abdallah y Taylor, 2008) que los heteroátomos y los anillos aromáticos tienen una fuerte interacción con los metales, esto conduce a la formación de sistemas metal-asfaltenos. En caso de presencia de agua o humedad en el sistema, esto conduce a la activación y carga negativa en las superficies metálicas, lo que forma grupos FeOH en sus superficies, esto disminuye la unión del hierro con los heteroátomos de oxígeno y nitrógeno, sin embargo, en su lugar favorece los enlaces con Fe-S.

Estudiando la formación de enlaces Fe-asfalteno o directamente con un heteroátomo, existen varias evidencias de la formación de varios enlaces con los distintos heteroátomos contenidos en los asfaltenos, esta interacción se ve favorecida en el caso de los heteroátomos que contienen nitrógeno; como regla general, los enlaces Fe-X (X = N, S, O) tienden a ser más fuertes que los formados únicamente por Fe-C. Las superficies de hierro favorecen la adsorción (*figura 3*) de S más que el N, lo que generalmente permite que los crudos con

mayor cantidad de heteroátomos tengan más problemas en las refinerías en comparación con los hidrocarburos con cadenas lineales. Una cuestión muy relevante relacionada con estas superficies metálicas es su capacidad catalítica para oxidar asfaltenos, vale la pena mencionar que, en el caso especial de Fe, tiene una mayor capacidad de oxidación al estar unida a heteroátomos que contengan nitrógeno y azufre.

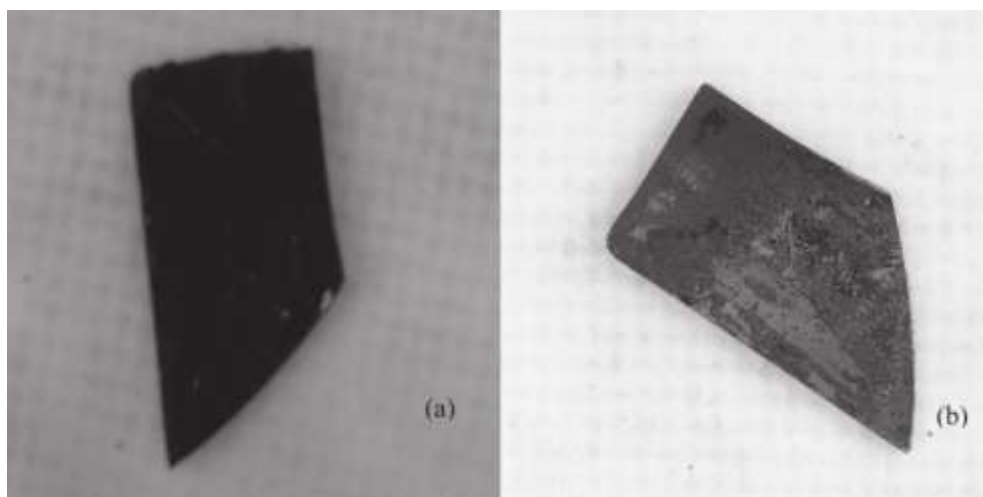


Figura 3 (a) placa de hierro después de ser sumergido en una solución de asfaltenos concentrado; (b) placa de hierro después de ser lavada con n-heptano temperatura ambiente. Xing *et al.*, 2010.

El níquel es otro metal que ha generado diversos reportes para adsorber asfaltenos, y se ha descubierto que, además del hierro, el níquel tiene una mayor afinidad por el azufre y no tanto por los anillos aromáticos <sup>50</sup>, mostrando así una alta selectividad del níquel al azufre. Esto es especialmente útil para extraer asfaltenos altamente corrosivos; además, la capacidad catalítica del níquel permite generar nuevas investigaciones de catalizadores que se enfoquen en descomponer asfaltenos con alto contenido de azufre.

Respecto a las características peculiares del níquel como adsorbente, se conoce el efecto de la temperatura sobre su capacidad de adsorción. La temperatura más alta conduce a un aumento significativo de la adsorción de asfaltenos, especialmente los que contienen azufre<sup>51</sup>. Esto se puede explicar por la actividad catalítica del níquel, que con el aumento de la temperatura favorece la hidrogenación de olefinas y compuestos sulfurados <sup>52</sup>. El níquel, a diferencia del hierro, promueve la formación de capas múltiples; esto justifica por qué a temperaturas más altas adsorbe más asfaltenos. Además, la capacidad de adsorción de los adsorbentes a base de níquel se puede mejorar aumentando el área superficial del níquel e introduciendo los átomos de hidrógeno activo en la superficie del níquel <sup>52</sup>. Así mismo se descubrió que la capacidad de adsorción del níquel era de 4 mg/g, pero en el caso del metal hidroxilado se observaron que su capacidad de adsorción mejoró hasta 12 mg/g. Estas características se ven directamente afectadas por la morfología de la superficie del metal y la naturaleza del disolvente, ahora bien, se debe resaltar que las pruebas se utilizaron como disolventes n-heptano y tolueno.

Los metales son menos estudiados que los minerales, esto debido a que estas investigaciones se enfocan más a materiales que se puedan encontrar en los equipos de extracción y refinación del petróleo, más ejemplos pueden observarse en la tabla 2.

Tabla 2 Minerales naturales que se usan para adsorber asfaltenos.

Año	Autor [referencia]	Compuesto	Adsorción de asfaltenos (mg/m <sup>2</sup> )
2003	Alboudwarej, H. <i>et al.</i> <sup>53</sup>	Acero inoxidable	2.70
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Níquel	1.50
2003	Alboudwarej, H. <i>et al.</i> <sup>53</sup>	Hierro	1.35
2003	Alboudwarej, H. <i>et al.</i> <sup>53</sup>	Aluminio	0.25

### 2.1.3 Adsorbentes basados en óxidos

Los óxidos metálicos han demostrado tener excelentes capacidades de adsorber asfaltenos, teniendo un mayor número de investigaciones que las superficies metálicas, la mayoría de los artículos publicados del uso de óxidos de metales como adsorbentes se enfocan utilizar distintos métodos de síntesis que afecten la morfología final del óxido. Los estudios más recientes han buscado utilizar nanopartículas de óxidos metálicos, compósitos y en algunos casos sistemas híbridos<sup>54</sup>.

Tal es el caso del estudio realizado en el año 2011 por Nashaat N. Nassar *et al.*, [55,56], que realizaron la comparación de la capacidad catalítica y de adsorción de nanopartículas con tres óxidos metálicos diferentes, obteniendo Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1.54 mg/m<sup>2</sup>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1.44 mg/m<sup>2</sup>), NiO (1.56 mg/m<sup>2</sup>), además ese mismo año reportó la capacidad de adsorción de TiO<sub>2</sub> (0.54 mg/m<sup>2</sup>), MgO (1.35 mg/m<sup>2</sup>), CaO (2.7 mg/m<sup>2</sup>), estos resultados muestran que la capacidad de adsorción, ordenados de mayor a menor son CaO >NiO >Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>> MgO> TiO<sub>2</sub>.

Respecto al estudio anterior se observa que el óxido de calcio y el de níquel tienen una mayor capacidad de adsorción, sin embargo, el óxido de calcio tiene

una mayor afinidad por los asfaltenos, lo cual impide desorber completamente los asfaltenos, dejando como mejor adsorbente al óxido de níquel(II) (figura 4).

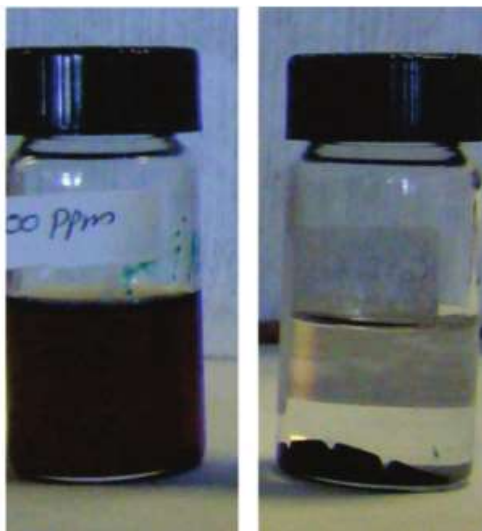


Figura 4 Solución de asfaltenos con una concentración de 500 ppm, antes y después de ser tratado con nanopartículas de NiO, Reproducido con permiso de la American Chemical Society<sup>56</sup>.

En 2014 Hosseinpour et al.<sup>57</sup>, realizaron un estudio de la capacidad de adsorción comparativa entre seis nanopartículas de óxidos metálicos diferentes, los asfaltenos que utilizó fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, mostrando que estos asfaltenos tenían grupos funcionales éter. La capacidad de adsorción de asfaltenos (en mg/m<sup>2</sup>) de las nanopartículas disminuye en el orden de NiO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CuO > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > sílice, como se puede observar las nanopartículas de óxidos de níquel y hierro tienen una mayor capacidad de adsorción. Posterior al proceso de adsorción, se obtuvieron unas micrografías mediante la técnica FESEM (figura 3), donde se pueden observar aglomerados de formas irregulares de asfaltenos en las superficies de los óxidos.

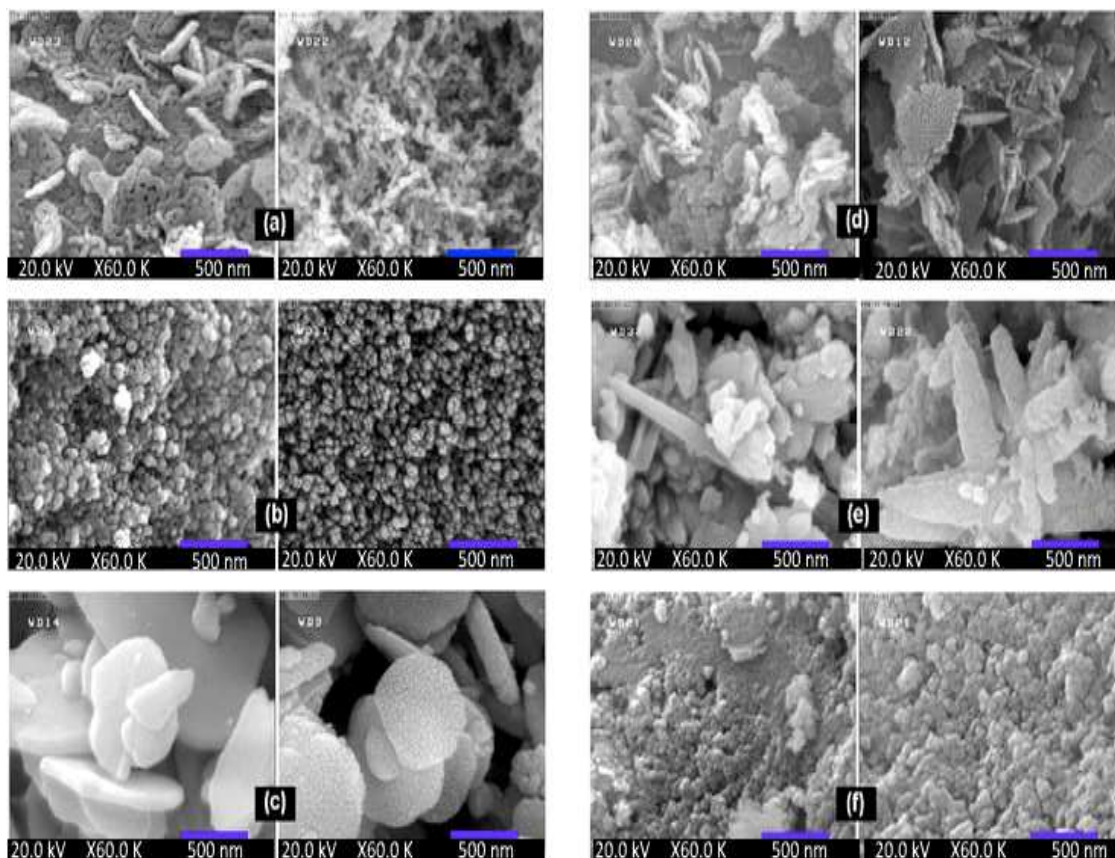


Figura 5 Micrografías FE-SEM de (a) muestras de NiO, (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) WO<sub>3</sub>, (d) MgO, (e) CaCO<sub>3</sub> y (f) ZrO<sub>2</sub> antes y después de la adsorción de asfaltenos, Reproducido con permiso de la American Chemical Society<sup>57</sup>.

Vale destacar que la baja capacidad de adsorción del sílice en base al trabajo anterior, puede ser explicada con el estudio realizado en el año 2016 por Priscila T. Nascimento *et.al.*<sup>58</sup>, quienes examinaron la capacidad de adsorción de la sílice, los resultados obtenidos demuestran que el sílice tiene menor afinidad hacia los asfaltenos menos aromáticos y a los que tienen heteroátomos con nitrógeno. La fracción adsorbida irreversible tiene un carácter alifático más alto que las demás fracciones. Este material es selectivo a retener materiales altamente polares. La capacidad de adsorción del material fue de 2.9 mg/m<sup>2</sup>.

Continuando con las comparaciones entre distintos óxidos, en el año 2018, Nkiru L. Ezeonyeka *et.al.*<sup>59</sup>, estudiaron la capacidad de adsorción utilizando nanopartícula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Las capacidades de adsorción se obtuvieron mediante dos métodos, análisis termogravimétrico y espectroscopia Uv-Vis. Los resultados obtenidos muestran que  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ , siendo sus capacidades de adsorción 385, 125 y 102 mg/g respectivamente, en ambos métodos sigue la misma tendencia, los autores mencionan que los resultados experimentales obtenidos se ajustaron al modelo de Langmuir, lo cual sugiere una adsorción en monocapa.

Así mismo, en el año 2017, Mehdi M. *et.al.*<sup>60</sup> se estudiaron las capacidades de adsorción de asfaltenos de las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ , con el fin de comprender el mecanismo de adsorción, las capacidades de adsorción demostraron que  $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$  52 y 25 mg/g respectivamente, además, se confirmó que el mecanismo de adsorción y fisisorción multicapa juega un papel muy importante en ambos materiales.

También, son de resaltar los trabajos en los que utilizan el óxido de níquel(II), Como por ejemplo el realizado por Nedal N. Marei *et.al.*<sup>61</sup> en el año 2017 que estudiaron el efecto del tamaño de partícula nanométrico en el óxido de níquel(II), obteniendo partículas de 5 y 80 nm, sin embargo en este caso las partículas de 80 nm tuvieron una mayor adsorción, en el caso de las nanopartículas de 80 nm, su capacidad de adsorción fue de 10.89 mg/m<sup>2</sup>, por otro lado, las partículas de 10 nm solo adsorbieron 2.46 mg/m<sup>2</sup>, este efecto se explica debido a que al reducir

el tamaño de partícula también disminuyó el grado de auto asociación de los asfaltenos en la superficie del adsorbente.

Por su parte, en 2012, Belal J. Abu Tarboush <sup>62</sup> *et al.*, sintetizó nanopartículas de óxido de níquel(II), sin embargo, él las realizó *in situ*, mediante la técnica de sol-gel, las nanopartículas tuvieron una capacidad adsorbente de 0.33 mg/m<sup>2</sup>, con una morfología esférica.

En cambio, en el año 2012, Farid B. Cortés *et. al.* <sup>63</sup>, utilizaron nanopartículas de óxido de níquel(II) en un compósito con sílice mediante la técnica sol-gel. Fueron evaluadas soluciones de asfaltenos en tolueno, utilizando dos compósitos con concentraciones del 5 % y 15% de óxido de níquel(II), observando que el compósito con mayor concentración de óxido níquel(II) presenta una mejor capacidad de adsorción de los asfaltenos (16.36 mg/m<sup>2</sup>) mientras que el compósito del 5 % presenta un valor de 8.96 mg/m<sup>2</sup>. Además, se evaluó el efecto de la capacidad de adsorción con respecto a la temperatura observando que presentaba una variación de 0.1 mg/m<sup>2</sup>.

En 2013, Nassar *et al.* <sup>64</sup>, realizaron nanocompósitos de óxido de níquel(II) al 5 y 15% en alúmina obteniendo una capacidad de adsorción de 7 mg/m<sup>2</sup>, por otro lado, los resultados Farid B. Cortés *et. al.* <sup>42</sup>. Concluye que el comportamiento del níquel es ampliamente favorecido por la alúmina y la sílice, siendo este último el que más favoreció al óxido de níquel(II) debido a que la sílice presenta mejores características como adsorbente de asfaltenos que la alúmina.



En 2013, Camilo A. Franco *et al.*<sup>65</sup> sintetizaron dos nanocompositos de óxido de níquel y óxido de paladio, ambos soportados en sílice, observando que el óxido de paladio y el de níquel a concentraciones similares en el sílice cuya capacidad de adsorción no varía significativamente, no obstante, al mezclar ambos óxidos en concentraciones del 1% observamos una mejora en sus capacidades de adsorción.

Por otra parte, se han estudiado óxidos de hierro, los cuales han demostrado presentar una disminución en su capacidad de adsorción debido a que en su superficie hay una tendencia a la formación de una monocapa. Así mismo, entre estos óxidos, la hematita es el único óxido de hierro reportado que tiene la capacidad para desestabilizar el sistema permitiendo así la floculación de los asfaltenos en su superficie<sup>66</sup>.

Así mismo, en el año 2017, Setoodeh N. *et al.*<sup>67</sup> utilizaron un recubrimiento de politiofeno, para mejorar la capacidad de adsorción de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , además, evaluaron los efectos de la temperatura y la concentración de los asfaltenos, sobre la capacidad de adsorber asfaltenos del material, las pruebas con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sin recubrimiento, tuvo una capacidad de adsorción de asfaltenos de  $0.79 \text{ mg/m}^2$ , en cambio el material recubierto con politiofeno, fue de  $1.09 \text{ mg/m}^2$ . Sin embargo, a mayores concentraciones de asfaltenos, la mejora de adsorción no fue tan considerable debido a la agregación de asfaltenos.

Posteriormente en 2018, Setoodeh N. *et al.*<sup>68</sup> realizaron otro estudio, en este caso, utilizaron nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recubiertas con politiofeno, óxido de grafeno,  $\text{SiO}_2$  y quitosano, siendo el de mayor capacidad de adsorción el de

recubrimiento de politiofeno, seguido por el recubierto con óxido de grafeno, quitosano,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sin recubrir y por último el recubierto con  $\text{SiO}_2$ . Se debe resaltar que los experimentos se hicieron tanto en reactor batch, como en un medio de flujo continuo, los autores mencionan que al cabo de 2 horas las capacidades máximas de adsorción eran similares en ambos casos.

En 2016, Juan David Guzmán *et al.*<sup>69</sup> utilizaron nanopartículas de magnetita soportada sobre óxido de silicio. Observando que la capacidad de adsorción aumenta al incorporarse sistemas nanoparticulados.

Por su parte en el 2015, Los mismos autores<sup>70</sup>, también realizaron la misma metodología, pero en este caso se decidió utilizar nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se logró adsorber  $2.6 \text{ g/m}^2$ , los resultado obtenidos muestran una mejora significativa en la capacidad de adsorción al cambiar el metal. En la tabla 3 se resumen más ejemplos de adsorbentes basados en óxidos metálicos.

Tabla 3 Capacidad de adsorción de algunos óxidos metálicos.

Año	Autor [referencia]	Compuesto	Adsorción de asfáltenos ( $\text{mg/m}^2$ )
2013	Franco, C. <i>et al.</i> <sup>65</sup>	$\text{NiO}_2$ en $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticulas	7.00
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Nanocomposito de $\text{SiO}_2$ - $\text{NiO}_2$	5.80
2014	Adams, J. J. <i>et al.</i> <sup>41</sup>	Nanoparticulas de Hematita	5.00
2003	Alboudwarej, H. <i>et al.</i> <sup>53</sup>	Acero inoxidable	2.70
2010	Xing, C. <i>et al.</i> <sup>71</sup>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.44
2004	Almehaideb, R. A. <i>et al.</i> <sup>45</sup>	Berea sandstone	1.43
2013	Clopotel, C. <i>et al.</i> <sup>46</sup>	Kaolin	1.40

Mediante el análisis de los antecedentes puede concluirse que los materiales adsorbentes más interesantes para adsorber asfáltenos son los óxidos metálicos

y compósitos de los mismos, cabe destacar que los mayores avances se han logrado con los óxidos de hierro y de níquel, aunque en los trabajos realizados por Nashaat N. Nassar *et al.* se observa que el óxido de calcio tiene mayor capacidad como adsorbente, esto es debido al fuerte enlace que se forma entre el calcio y los heteroátomos que contienen nitrógeno y azufre. No obstante, dificulta el proceso de desorción, a diferencia de los óxidos de níquel y hierro que además de ser adsorbentes funcionan también como catalizadores.

Por eso el interés en la formación del compósito de óxido de níquel(II) y paladio en sílice, sin embargo, debido a la baja dispersión de estos óxidos en el material, sus capacidades de adsorción disminuyen.

#### **2.1.4 Adsorbentes basados en óxidos mixtos**

Recientemente se ha empezado a estudiar los materiales basados óxidos metálicos mixtos, esto con el fin de obtener con mejores capacidades de adsorción, aunque la cantidad de investigaciones es relativamente pequeña a comparación de los demás materiales, se presume que estos óxidos mixtos pueden llegar a tener mejores propiedades que los materiales ya obtenidos<sup>72</sup>. Un ejemplo es el estudio de óxido manganeso y óxido de cobre soportado en óxido de grafeno, La capacidad de adsorción del material se mejoró significativamente<sup>73</sup>. Además, se demostró que el óxido de grafeno se puede utilizar como un excelente soporte debido a sus propiedades mecánicas y a su geometría, el material demostró ser más selectivo para los asfaltenos tiofénicos. Así mismo, La adición del óxido mixto mejoro en un 5% la capacidad de adsorción en el sistema de petróleo crudo, pero su impacto más fuerte surgió debido a la

adsorción de compuestos de organosulfuro tiofénicos aumentando hasta un 170%.

Los artículos examinados en la sección de antecedentes mencionan que la capacidad de adsorción se ve ampliamente influenciada por la naturaleza del adsorbente, la temperatura a la que se adsorbe, la concentración de asfaltenos en el medio y el tamaño de partícula, siendo el más relevante la naturaleza del material. El análisis de estos factores reveló que un menor tamaño de partícula mejor será la capacidad de adsorción del material, esto debido a que se dispersa más fácilmente en el medio y tiene una mayor área superficial, por otro lado el aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción de los materiales, esto debido a la reducción de viscosidad del medio y por ello el carácter auto asociativo de los asfaltenos, y es también por el carácter auto asociativo de los asfaltenos, es decir, a mayor concentración este comportamiento se ve favorecido y por lo cual se generan multicapas sobre el adsorbente.

Mediante el análisis crítico de la literatura puede concluirse que el óxido de níquel(II) es un adsorbente de interés debido a su capacidad catalítica y a la facilidad para generar fuertes enlaces con los heteroátomos de los asfaltenos más polares. Por otro lado, los óxidos de hierro especialmente la hematita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ha demostrado que puede desestabilizar con gran facilidad los asfaltenos en el medio, debido a sus interacciones con los anillos aromáticos de éstos, produciendo así una mayor floculación de los asfaltenos.

Otro ejemplo de las ventajas del óxido de hierro(III) sobre el níquel(II) es el efecto de la concentración del medio sobre las nanopartículas de los óxidos, ya que a mayores concentraciones de asfaltenos ellos tienden a flocularse en el medio, favoreciendo así la adsorción sobre nanopartículas de óxido hierro y las de óxido de níquel, esto se ve reflejado en los resultados de la síntesis *in situ* de las nanopartículas de óxidos de hierro y óxidos de níquel.

Es por ello que en este trabajo se propone sintetizar el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2) \times} \text{Fe}_{((8/3) \times - X)} \text{O}_4$  buscando así obtener las mejores propiedades de ambos óxidos, la capacidad de formar enlaces fuertes de los átomos de níquel con los heteroátomos de los asfaltenos y la capacidad de hierro para desestabilizar el sistema permitiéndonos aumentar la capacidad de adsorción del material. Además, las propiedades dadas por la estructura del óxido permiten la posibilidad de desestabilizar los asfaltenos y aumentar la capacidad de adsorción debido a la naturaleza del óxido de níquel, cabe destacar que de los previamente mencionado una ventaja adicional de este material es la capacidad de fungir como catalizador al momento de querer generar coque a partir de los asfaltenos.

## **2.2 Aportación científica**

La síntesis de materiales micro- y nano-estructurados de óxidos mixtos de hierro(III) y níquel(II), para su uso potencial como adsorbente de asfaltenos en la industria del petróleo.

## 2.3 Hipótesis

La síntesis del óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)\text{X}}\text{Fe}_{((8/3)\text{-X})}\text{O}_4$  sintetizado mediante el método de auto-combustión en solución tendrá una capacidad de adsorción mayor a 62.5 mg/g.

## 2.4 Objetivo general

Sintetizar el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)\text{X}}\text{Fe}_{((8/3)\text{-X})}\text{O}_4$  y posteriormente determinar su capacidad de adsorber asfaltenos para su uso potencial en la industria de los hidrocarburos.

## 2.5 Objetivos específicos

1. Sintetizar la hematita a partir del método de precipitación controlada.
2. Caracterizar la hematita mediante las técnicas de DRX, FT-IR y determinar su capacidad para adsorber asfaltenos.
3. Sintetizar el óxido de níquel(II) a partir del método de precipitación controlada.
4. Caracterizar el óxido de níquel(II) mediante las técnicas de DRX, FT-IR y determinar su capacidad para adsorber asfaltenos.
5. Sintetizar el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)\text{X}}\text{Fe}_{((8/3)\text{-X})}\text{O}_4$  mediante el método de auto-combustión en solución.

6. Caracterizar el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)X}\text{Fe}_{((8/3)-X)}\text{O}_4$  mediante las técnicas de DRX, FT-IR y determinar su capacidad para adsorber asfaltenos.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Extracción de asfaltenos

Con el fin de obtener soluciones que contengan una concentración de asfaltenos conocida es necesario la extracción de estos compuestos orgánicos. Para aislar los asfaltenos se utilizó el método propuesto por Nashaat N. Nassar *et. al.*<sup>64</sup>, en donde se aprovecha las propiedades de solubilidad e insolubilidad de los asfaltenos para extraerlos. Como fuentes de asfaltenos se utilizó residuo asfáltico mezclado con grava e impermeabilizante de asfaltenos marca IMPERTEX. Los reactivos para la extracción fueron n-heptano (pureza 99.6%) y tolueno (Pureza 99.9%), ambos con marca Fermont. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún proceso de purificación previo. Los residuos generados por el procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor “E”, de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para extraer los asfaltenos se mezcló la fuente de asfaltenos y n-heptano, en proporción 1:40 (g/ml) la cual se colocó en baño ultrasónico 2 h y posteriormente se mantuvo en agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 h, esto con el fin de disolver todas las resinas y parafinas del sistema. La mezcla se filtró con papel filtro, el sólido resultante se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 h, cuando el plazo se cumple, el sólido se disolvió en 15 ml de tolueno y se mantiene con agitación magnética durante 2 h, posteriormente se filtra y el líquido se dejó en reposo 24 h, pasado este lapso el líquido habrá aumentado su viscosidad significativamente y se seca a 80 °C durante 2 h.



### 3.2 Síntesis de la hematita

Los reactivos utilizados para la síntesis de la hematita fueron los siguientes, tricloruro férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , SIGMA-ALDRICH, pureza  $\geq 98\%$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ,  $>98\%$ ), agua destilada, etanol absoluto y acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , SIGMA-ALDRICH,  $99\%$ ). Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún proceso de purificación previo. Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor A y C, respectivamente, de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

La síntesis de la hematita se llevó a cabo siguiendo el procedimiento propuesto por Berrones et. al.<sup>74</sup>. Se prepararon soluciones 1 M de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  y se ajustó la solución a un pH de 6, adicionando  $\text{NaOH}$  3M gota a gota durante 1h. La mezcla resultante se dejó bajo agitación magnética durante 2 h. Posteriormente la mezcla se filtra, el sólido resultante es hidróxido de hierro(III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), se lava con etanol y acetona y se seca a  $50^\circ\text{C}$  por 1 h. Para transformar el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en hematita se realizó un tratamiento térmico a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 2 h.

### 3.3 Síntesis del óxido de níquel(II)

Como propuesta para la síntesis de óxido de níquel se utilizó la metodología establecida por Berrones et. al.<sup>74</sup> mediante la técnica de precipitación controlada. Los reactivos a utilizar fueron cloruro de níquel(II) hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , SIGMA-ALDRICH, pureza  $98\%$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ,  $> 98\%$ ), agua

destilada, etanol absoluto y acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 99%). Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún proceso de purificación previo. Los residuos generados por el procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor A y C, respectivamente, de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis del óxido de níquel(II) se realizó una solución 1 M de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  y se ajustó la solución a un pH de 8, adicionando NaOH 3M gota a gota durante 1 h. La mezcla resultante se dejó bajo agitación magnética durante 2 h. Posteriormente la mezcla se filtra., el producto resultante es hidróxido de níquel(II) ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), el cual se lavó con etanol y acetona para eliminar cualquier residuo de la sal y se seca a  $50^\circ\text{C}$  por 1 h. Para transformar el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en óxido de níquel(II) se realizó un tratamiento a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante un periodo de 2 h.

### **3.4 Síntesis del óxido mixto $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$**

La obtención del óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$  se llevó a cabo empleando dos métodos diferentes, el primer método, conocido como estado sólido, se realizó siguiendo la metodología reportada por V. Mittal, *et. al.*<sup>75</sup>, partiendo de la hematita (sintetizada en la sección 3.2) y el óxido de níquel(II) (sintetizado en la sección 3.3). Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor A y C, respectivamente, de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis en estado sólido se colocó los óxidos en polvo en un mortero y se muelen hasta obtener una mezcla homogénea, posteriormente se utiliza una prensa para comprimir los óxidos en una pastilla, esto reduce el área de contacto entre las partículas de material, promoviendo la dispersión de los iones, por último, se colocó las pastillas en una mufla y se realizan tratamientos térmicos a 600 y 800 °C, durante 2 y 4 h.

El segundo método es el de auto-combustión en solución, tomando como base la metodología reportada por J. Bera, *et. al.*<sup>76</sup>. Los reactivos empleados fueron nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , SIGMA-ALDRICH, pureza 98%), nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , SIGMA-ALDRICH, pureza 98%), glicina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) y agua destilada. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún proceso de purificación previo. Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor A y C, respectivamente, de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis se partió de una mezcla de 3.89 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1.68 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 1.98 g glicina, a la que se le añadió 15 mL de agua destilada y se mantuvo bajo agitación magnética hasta obtener una solución completamente homogénea, posteriormente se colocó en una mufla durante 2 h a 350 °C, esto con el fin de evaporar toda el agua y generar la auto-ignición de la glicina en la mezcla. El material obtenido se colocó en un mortero para ser molido y homogeneizado, el polvo se le dio un tratamiento térmico a 600 y 800 °C durante 2 y 4 h.

### 3.5 Determinación de la capacidad de adsorción de asfaltenos

Las pruebas de capacidad de adsorción se llevaron a cabo mediante el proceso reportado por Lenka *et.al.*<sup>77</sup> utilizando los siguientes materiales, hematita (sección 3.2), óxido de níquel(II) (sección 3.3), óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  (sección 3.4), tolueno y asfaltenos (extraídos en la sección 3.1). Los residuos generados por el procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor “B” en el caso del adsorbente y en el “E” los licores, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para realizar las pruebas de capacidad de adsorción es necesario realizar soluciones de asfaltenos de concentraciones 1000, 3000 y 5000 ppm, estas concentraciones se escogieron en base al rango de concentración de asfaltenos más común en el crudo de petróleo, para generarlas se colocó asfaltenos y se le adicionó tolueno en un matraz de aforación, posteriormente se colocó en baño ultrasónico durante 2 h. En un vaso de precipitado se añadió 0.1 g de adsorbente y se le adiciono 25 mL de la solución de asfaltenos, la mezcla se dejó bajo agitación magnética durante 24 h con el fin de obtener la mayor cantidad de asfaltenos que puede adsorber el material. Posteriormente el adsorbente fue separado de la solución mediante filtración.

Se toma 1 ml del licor obtenido de la filtración y se diluyó aforando a 50 ml con tolueno, posteriormente se utilizó un equipo de espectroscopia UV-Vis para obtener la absorbancia y determinó la concentración de los asfaltenos en la solución después del proceso de adsorción.

### 3.6 Capacidad de remoción de petróleo.

Las pruebas de capacidad de adsorción se llevaron mediante un método gravimétrico, utilizando los siguientes materiales, hematita (sección 3.2), óxido de níquel(II) (sección 3.3), óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$  (sección 3.4) y crudo de petróleo de Texas. Los residuos generados por el procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor “B” en el caso del adsorbente y en el “E” los licores, de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

El procedimiento que se siguió consiste en colocar 50 ml de petróleo crudo en un vaso de precipitado de 100 ml y se adiciona 1 g, de adsorbente, se dejó en agitación durante 24 h, a temperatura ambiente. Posteriormente se decantó y se colocó en un papel filtro durante 48 h. Por último, el sólido se remueve del papel filtro y se pesó, la diferencia entre el adsorbente antes de colocar en el petróleo y después de las pruebas, es la cantidad de petróleo adsorbido.

### 3.7 Caracterización

**Microscopía electrónica de barrido (SEM):** se utilizó para obtener imágenes de la hematita, el óxido de níquel(II) y el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$ , con el fin observar sus morfologías y sus cambios al ser transformados en el óxido mixto. Para su caracterización los óxidos se les fue depositada una capa de Au mediante un pulverizador iónico, las mediciones fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6701F (LACMIMAV, FCQ).

**Difracción de Rayos X (DRX):** esta técnica fue utilizada para determinar las estructuras cristalinas, parámetros de red e impurezas de la hematita, el óxido de níquel(II) y el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)\times}\text{Fe}_{((8/3)-\times)}\text{O}_4$ . Las mediciones se fueron obtenidas en un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser a temperatura ambiente con una radiación monocromática de Cu 1.5418 Å, la intensidad fue medida en el intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  con un tamaño de paso de 0.05 cada 0.5 s. (Laboratorio de Materiales II, FCQ)

**Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR):** fue utilizada para proporcionar información sobre las propiedades vibracionales de los óxidos e impurezas de los hidróxidos en los óxidos. En el caso de los asfaltenos esta técnica nos permitió identificar los grupos funcionales mediante las vibraciones de sus enlaces. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Pragon1000PC (Laboratorio de Instrumentación Analítica, FCQ).

**Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis):** La técnica se usó con el propósito de determinar la capacidad de adsorción de los óxidos, esto se realiza mediante la medición de absorbancia en la longitud de onda máxima de adsorción de la muestra, los datos obtenidos se colocan en la ecuación de Beer-Lambert y se determina la concentración antes y después del proceso de adsorción, la diferencia entre estas concentraciones representa la capacidad de adsorción de los materiales. El equipo es un Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu serie A11454830499 (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1 Extracción de asfaltenos

La extracción de los asfaltenos es importante debido a que con los asfaltenos puros, se pueden hacer soluciones de concentraciones conocidas. Los asfaltenos se extrajeron de dos fuentes diferentes, la primera es un residuo mezclado con grava (AP1) y el segundo proviene de un impermeabilizante de asfaltenos (AP2).

Los asfaltenos denominados como AP1, son sólidos duros de color gris oscuro, a los que se les realizó espectroscopía de infrarrojo como se muestra en la figura 6, donde podemos apreciar los grupos funcionales que contiene la muestra, en la número de onda que este entre los  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  se aprecian dos señales que representan las vibración del enlace C-H alifático que corresponden al  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  respectivamente, a su vez en el rango de número de onda situada entre  $950$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se observan señales de rotaciones vibracionales del  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ .

En estos análisis también se encontraron heteroátomos que contienen oxígeno, específicamente se observan señales que corresponden a vibraciones de tensión entre C-O de grupos funcionales éter que se encuentran entre  $1250$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo.

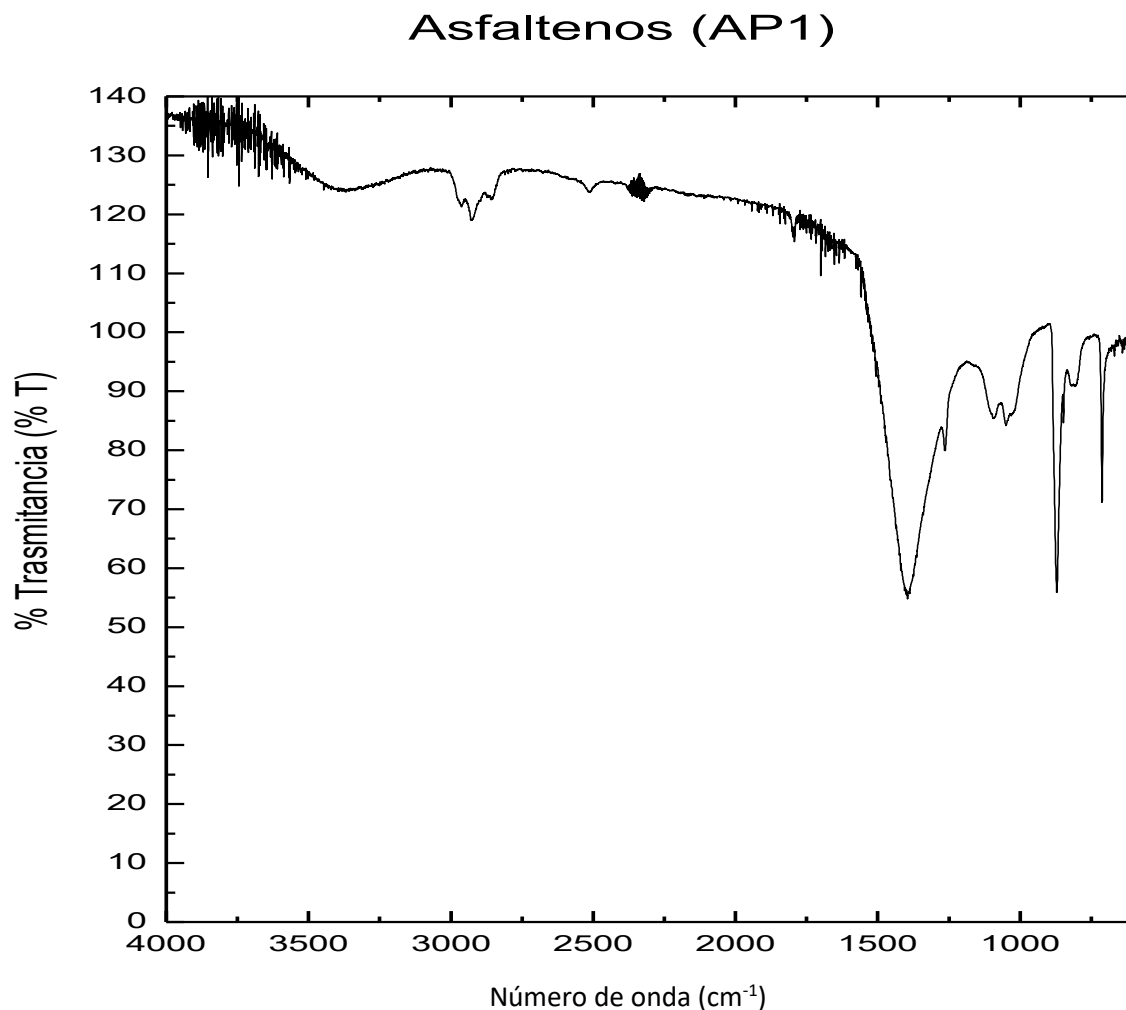


Figura 6 Espectro de infrarrojo del asfalteno extraído de la fuente No. 1.

En el caso de los asfaltenos que denominamos AP2 tienen un color gris oscuro, es un sólido con características plásticas, fácilmente deformable, además se le realizó un análisis de espectroscopía de infrarrojo, así mismo los resultados se muestra en la figura 7, así como sucedió con el AP1 se observan en el espectro en los números de onda 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , las señales correspondientes a la vibración del enlace C-H alifático, además en los números de onda 950 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  se observan señales de rotaciones vibracionales del  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ .



A diferencia del AP1, el AP2 mostró heteroátomos que contienen nitrógeno, en los números de onda situados en 3600 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las bandas simétrica y asimétrica, de las vibraciones de tensión N-H correspondientes a una amina primaria. En los números de onda 1640 y 1560  $\text{cm}^{-1}$  se muestran las bandas de flexión del enlace N-H, que también corresponden a una amina primaria, este asfálteno es muy similar a lo reportado por Nedal N. *et.al.*<sup>61</sup>, sin embargo, este no contiene las bandas O-H de los ácidos carboxílicos.

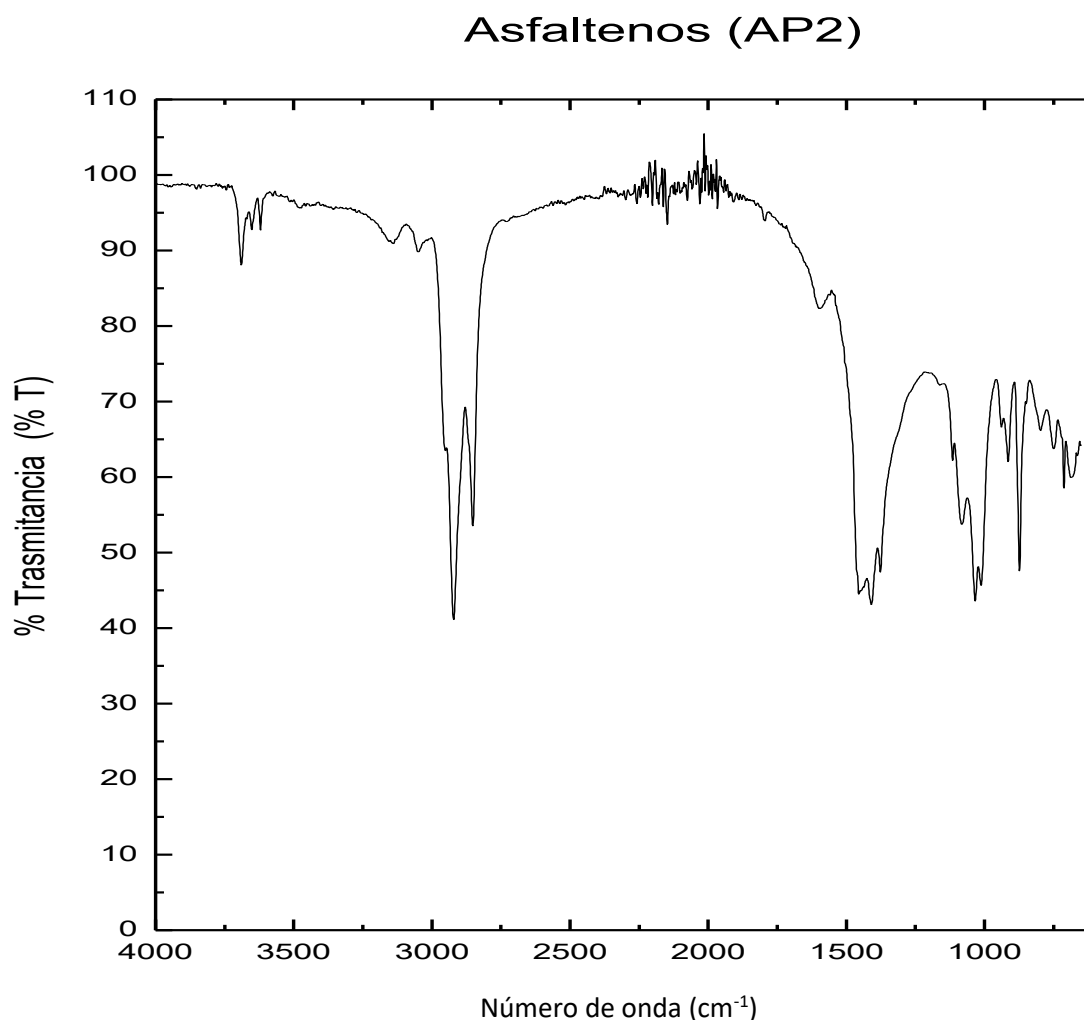


Figura 7 Espectro de infrarrojo del asfálteno sextraído de la fuente No. 2

Con los resultados obtenidos tanto de AP1 como de AP2, tienen diferentes heteroátomos en sus estructuras, lo cual, como se ha reportado en distintos artículos, afecta de manera significativa la capacidad de adsorción de los diferentes adsorbentes empleados en este trabajo.

#### **4.2 Síntesis de la hematita**

La síntesis de la hematita se llevó a cabo como se menciona en la metodología. Así mismo en la figura 8 se observa los espectros de infrarrojo de las muestra antes y después de recibir el tratamiento térmico.

El espectro de la muestra sin tratamiento térmico presenta bandas de tensión del enlace O-H en el rango de longitud de onda de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , además muestra tres bandas características de tensión Fe-O-H correspondientes al hidróxido de hierro(III) situadas en 750, 860 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , ambas bandas desaparecen al darse un tratamiento térmico de 500 °C, esto se debe a que a que el hidróxido de hierro(III) se descompone, generando agua y hematita, estos análisis de espectroscopia de infrarrojo, concuerdan con lo reportado por Berrones L. *et.al.*<sup>74</sup>

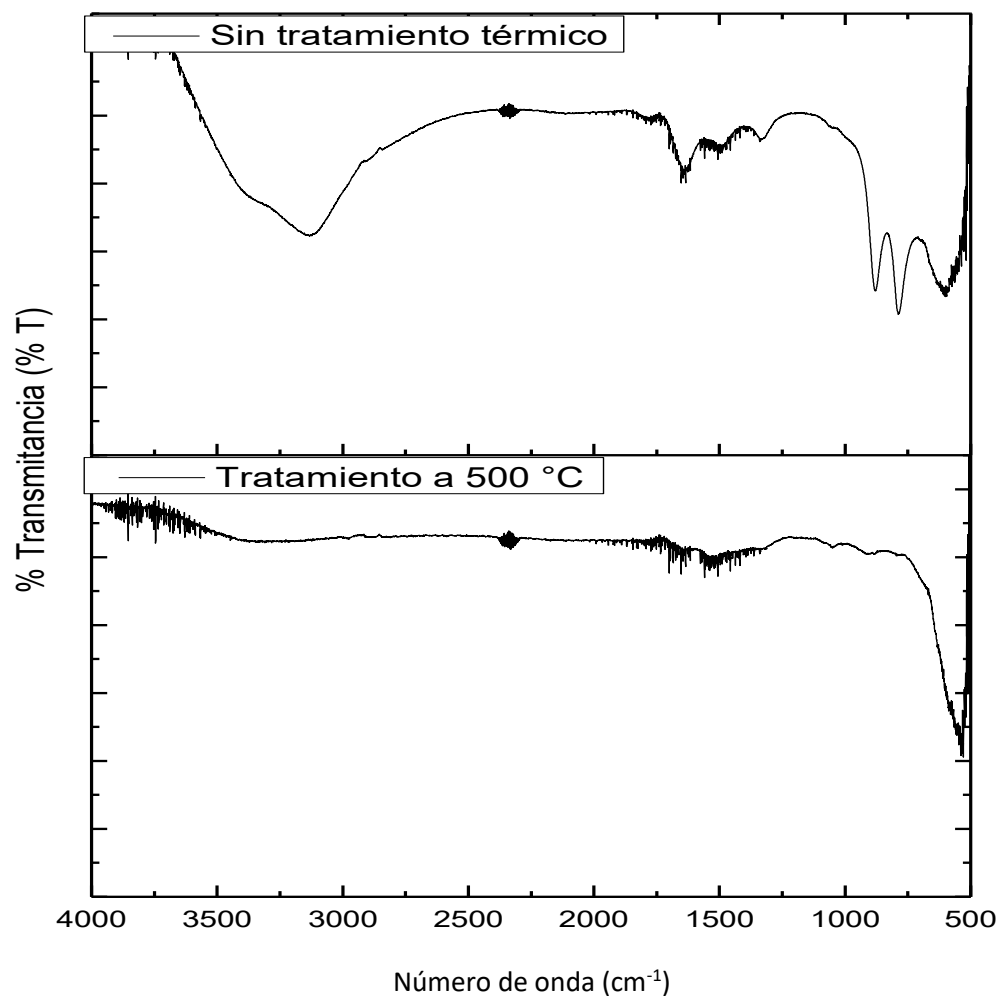


Figura 8 Espectros de infrarrojo de la síntesis de la hematita, antes y después de recibir el tratamiento térmico

Una vez confirmado la descomposición del hidróxido de hierro(III) se procede a realizar dos tratamientos térmicos con temperaturas de 500 y 600 °C, con el fin de evitar una mezcla de fases, siendo la hematita la fase que se desea obtener, para confirmar la estructura cristalina del material con los distintos tratamientos térmicos, se utilizó la técnica de DRX.

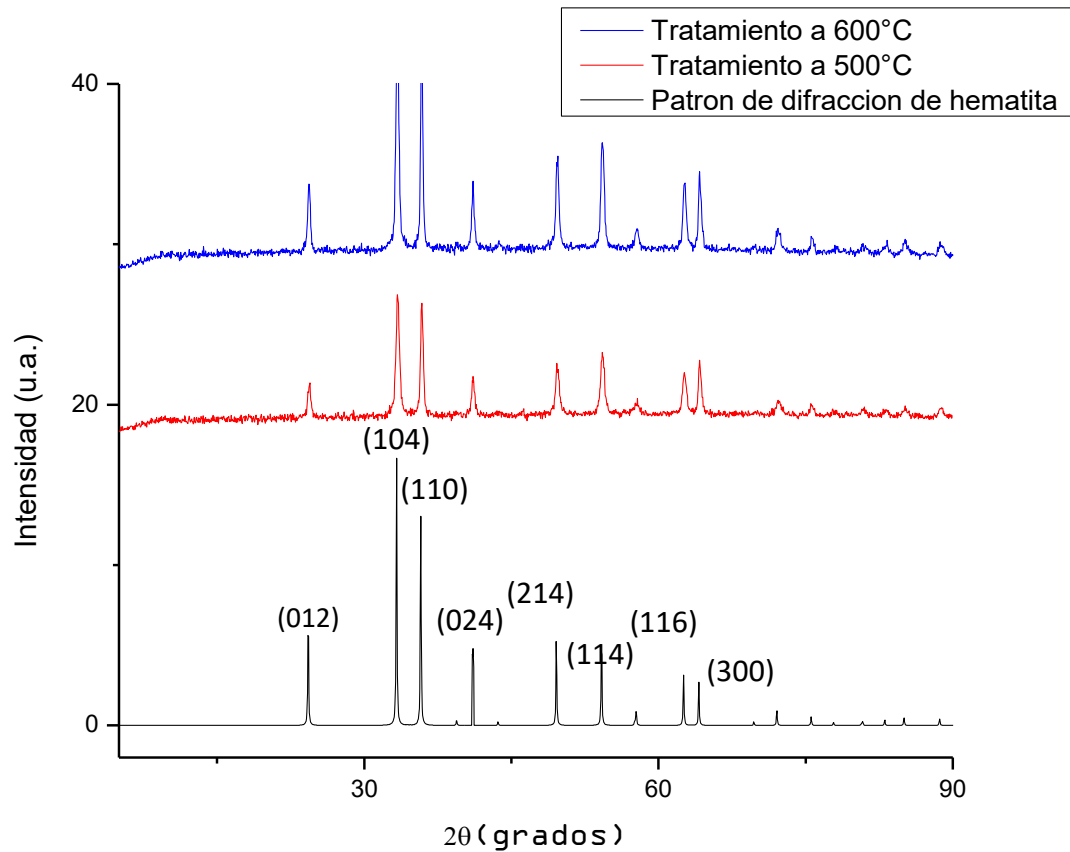


Figura 9 Difractogramas de la hematita sintetizada con dos tratamientos térmicos durante 2h.

En la figura 9 se muestra el difractograma de los tratamientos térmicos a 500 y 600 °C, en ambos difractogramas se puede observar como cada una de las señales concuerdan con las señales obtenidas de los datos de la ficha de difracción de la hematita, por ende, el tratamiento a 500 °C sigue siendo más efectivo que el tratamiento a 600 °C, aunque se pueden observar ciertas variaciones en las intensidades de los planos (104) y (110), entre los tratamientos.

El análisis de difracción de rayos X corrobora la obtención del material, en ambos casos se obtuvo la hematita sin presencia de otras fases, todos los planos característicos de la hematita se encuentran identificados en el difractograma, todos los datos son corroborados con la tarjeta de datos ICDD número 00-001-1053, obteniéndose así una fase trigonal, con parámetros de red  $a = 5.028\text{\AA}$ ,  $b = 5.028$ ,  $c=13.730\text{\AA}$ ,  $\alpha= 90^\circ$ ,  $\beta= 90^\circ$  y  $\gamma= 120^\circ$ , el análisis indica que el tratamiento a  $600^\circ\text{C}$  presenta una mayor cristalinidad, Debido a que sus señales presentan una mayor intensidad, comparada con las intensidades que observamos en el tratamiento a  $500^\circ\text{C}$ , lo que también se puede traducir en un mayor tamaño de cristal, por lo cual se utilizó la hematita con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ .

#### **4.3 Síntesis del óxido de níquel(II)**

Para darle seguimiento a la reacción se utilizó la técnica de FTIR, esto con el fin de observar si se obtuvo el hidróxido de níquel(II), utilizando esta misma técnica, se analizó el producto después de los tratamientos térmicos, con el fin de observar la desaparición del hidróxido.

El espectro que se observa en la figura 10, la muestra sin tratamiento térmico que corresponden a enlaces O-H característicos del hidróxido de níquel, en la longitud de onda de  $3600\text{ cm}^{-1}$  se observa las bandas de estiramiento O-H y a los  $1300\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de flexión del hidróxido de níquel. Las bandas que aparecen en  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace O-H de estiramiento y de flexión, respectivamente, que son propias de humedad en la muestra, la banda que aparece en  $1000$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponden a bandas de tensión NiO.

En el espectro se observa la transformación del hidróxido de níquel al óxido de níquel(II), esto se puede afirmar debido a la desaparición de las bandas características del hidróxido, además de la aparición de la banda característica del óxido de níquel(II), sin embargo, el espectro muestra dos bandas de enlaces O-H que corresponden a agua, pese a realizar los tratamientos térmico, el óxido de níquel(II), almacena humedad en su superficie, esto se puede explicar debido a que este material al tener contacto con el aire adsorbe la humedad del ambiente, por lo cual ambas muestras tanto a 500 y 600 °C muestran estas bandas, tal y como sucede en lo reportado por Liu, K *et.al.*<sup>78</sup>.

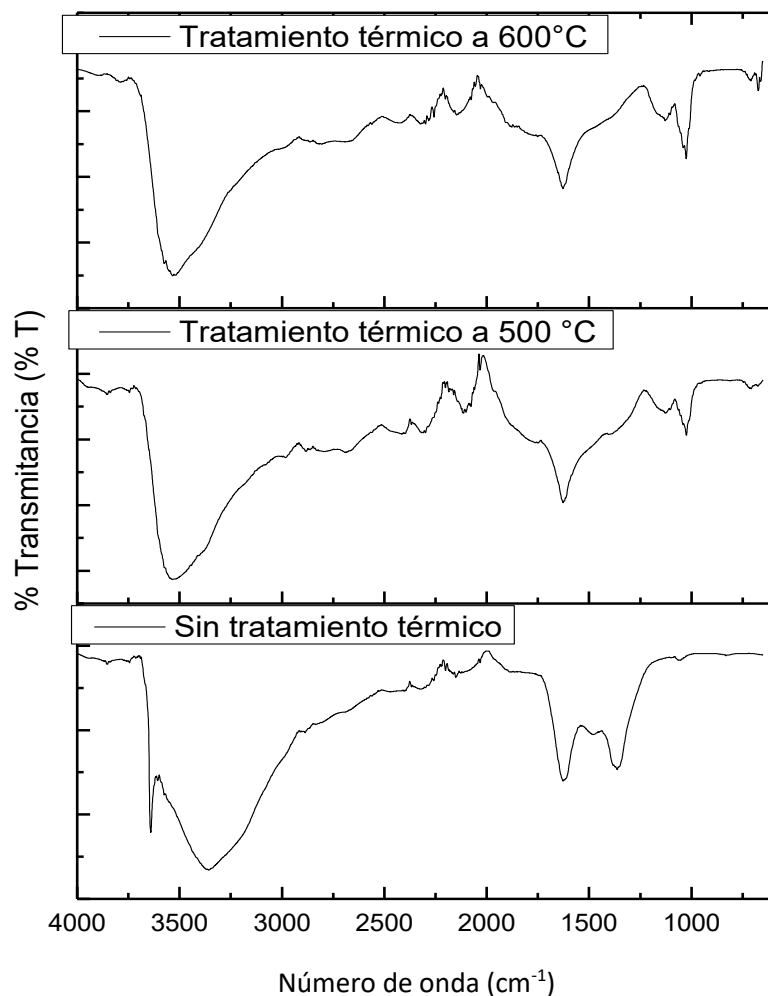


Figura 10 Espectros de infrarrojo de la síntesis del óxido de níquel (II), con tratamientos térmicos a 0, 500 y 600 °C

Una vez que se confirmó la desaparición de las bandas correspondientes al hidróxido de níquel(II) mediante la técnica de espectroscopia infrarroja, se procedió a realizar DRX, en ambos tratamientos, esto con el fin de conocer su naturaleza cristalina y observar los efectos de los tratamientos a 500 y 600 °C.

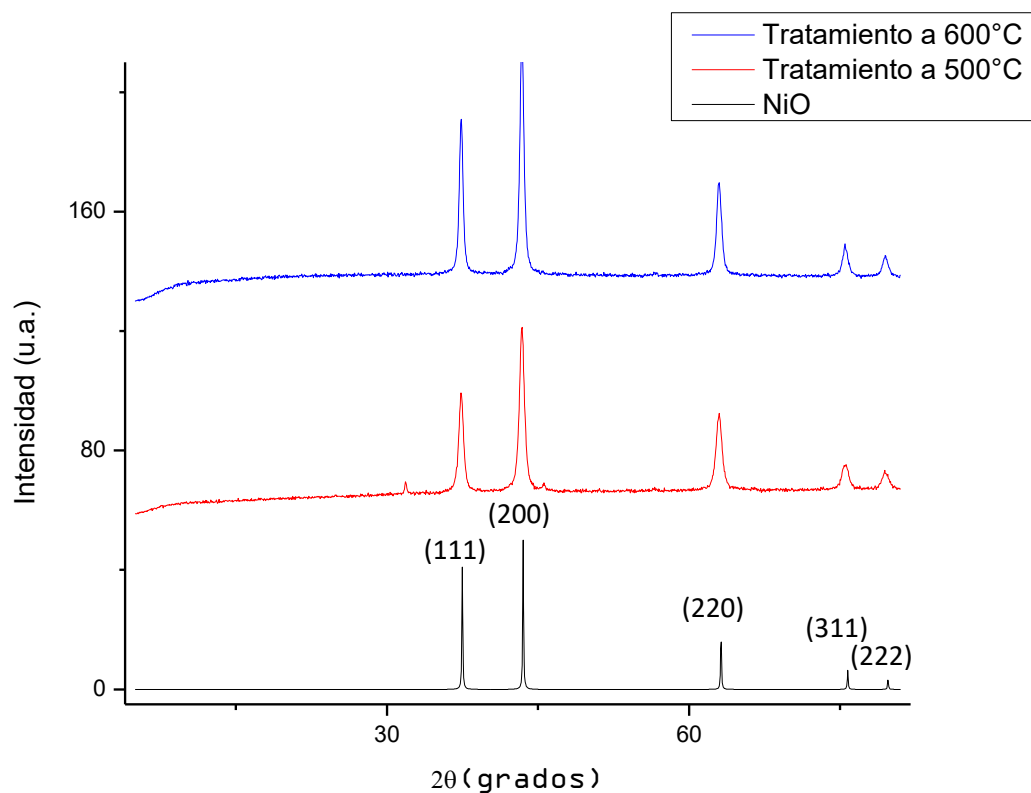


Figura 11 Difractogramas del óxido de níquel(II) sintetizada con dos distintos tratamientos térmicos durante 2h.

Los difractogramas que se muestra en la figura 11, se puede apreciar que en ambos tratamientos se obtienen las señales correspondientes al óxido de níquel(II), sin embargo, el tratamiento a 500 °C muestra una impureza a 31° en 2θ, esta impureza desaparece al recibir el tratamiento a 600 °C,, cabe destacar que se observa un aumento en la intensidad de las señales en el tratamiento a mayor temperatura, esto es debido a que se favorece la cristalinidad con este tratamiento térmico a 600 °C.

El análisis de difracción de rayos X corrobora la obtención del material, con ambos tratamientos térmicos se obtuvo el óxido de níquel(II), sin embargo el



tratamiento a 500 °C presenta impurezas anteriormente mencionadas, todos los planos característicos del óxido de níquel(II) se encuentran identificados en el difracto grama, todos los datos son corroborados con la tarjeta de datos ICDD número 00-001-1239, obteniéndose así una fase trigonal, con parámetros de red  $a=4.171\text{Å}$ ,  $b= 4.171\text{ Å}$ ,  $c= 4.171\text{ Å}$  y  $\alpha =\beta = \gamma = 90^\circ$ , el análisis indica que el tratamiento más eficiente en este caso es el de 600 °C, debido a que el tratamiento a 500 °C presenta impurezas y a cuenta con una menor cristalinidad.

#### **4.4 Síntesis del óxido mixto $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$**

En el caso del óxido de mixto se probaron dos metodologías diferentes, el primero de ellos es la síntesis por estado sólido, tal y como se describe en la sección 3.4.

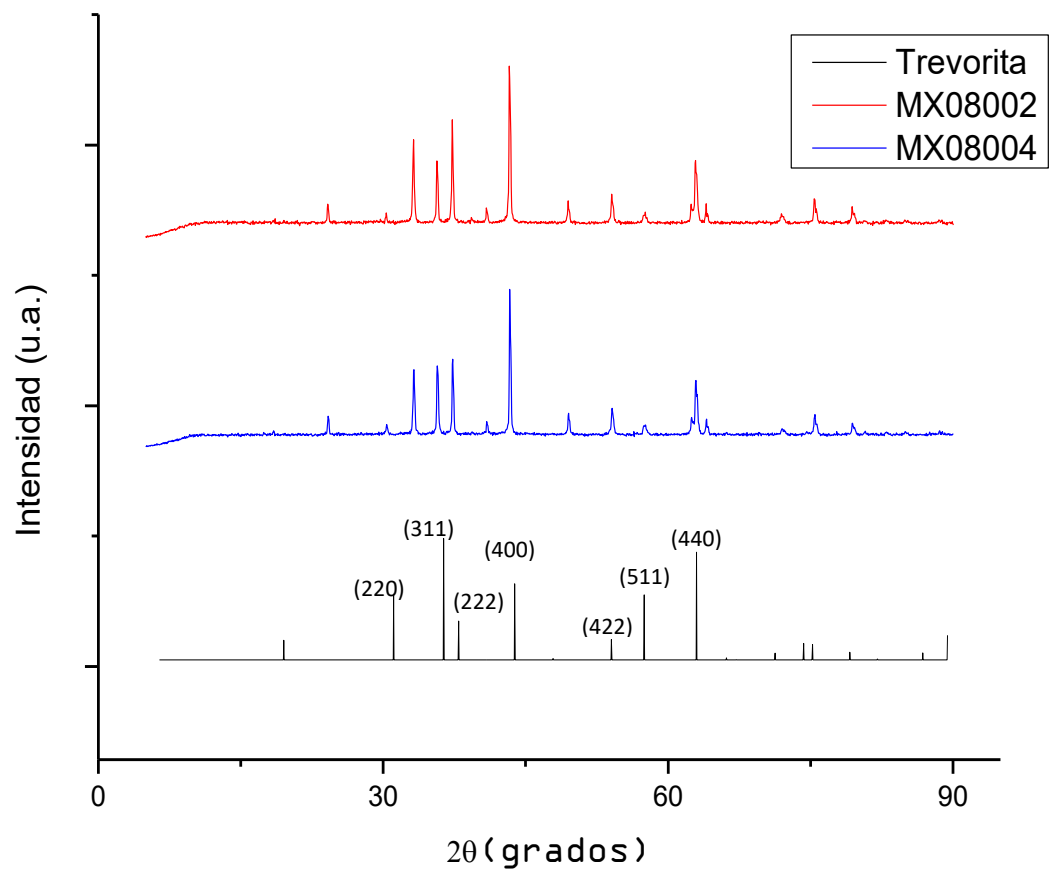


Figura 12 Difractogramas del óxido mixto sintetizada con el método de estado sólido partiendo de hematita y óxido de níquel(II), a una temperatura de 800 °C utilizando 2 (MX08002) y 4 h (MX08004) de tratamiento.

Se realizó el análisis de difracción de rayos X, el análisis reveló que ambos tratamientos cuentan con varias impurezas claramente marcadas, estas impurezas corresponden al óxido de níquel(II),. También se pueden apreciar las señales características del óxido mixto, por lo tanto, este método de síntesis, para este material requeriría hacerse estudios futuros a una mayor temperatura entre 1000 y 1200 °C para mejorar la difusión de los iones y así formar la fase deseada.

El segundo método fue propuesto debido a la aparición de las impurezas del método en estado sólido. La síntesis por auto combustión plantea partir de las sales y utilizar combustibles que entren en un proceso de combustión, utilizando el punto de auto ignición del combustible y así formar los óxidos deseado, en este caso las sales de partida fueron  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  y  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ , además, se realizaron pruebas con dos diferentes compuestos que funcionan como combustibles, la urea y la glicina.

En la síntesis de auto combustión, se evitó el calentamiento de la solución, esto debido a que las sales y el compuesto utilizado como combustible son fáciles de disolver, además al calentar la solución propicia la formación del hidróxido de hierro en forma de un precipitado color marrón.

Para determinar que se obtuvo el óxido mixto utilizo la técnica de DRX, para comprobar que no existen mezclas de fases, a su vez, esta caracterización permitió observar que no se formó el óxido de níquel u hematita como impurezas en el sistema.

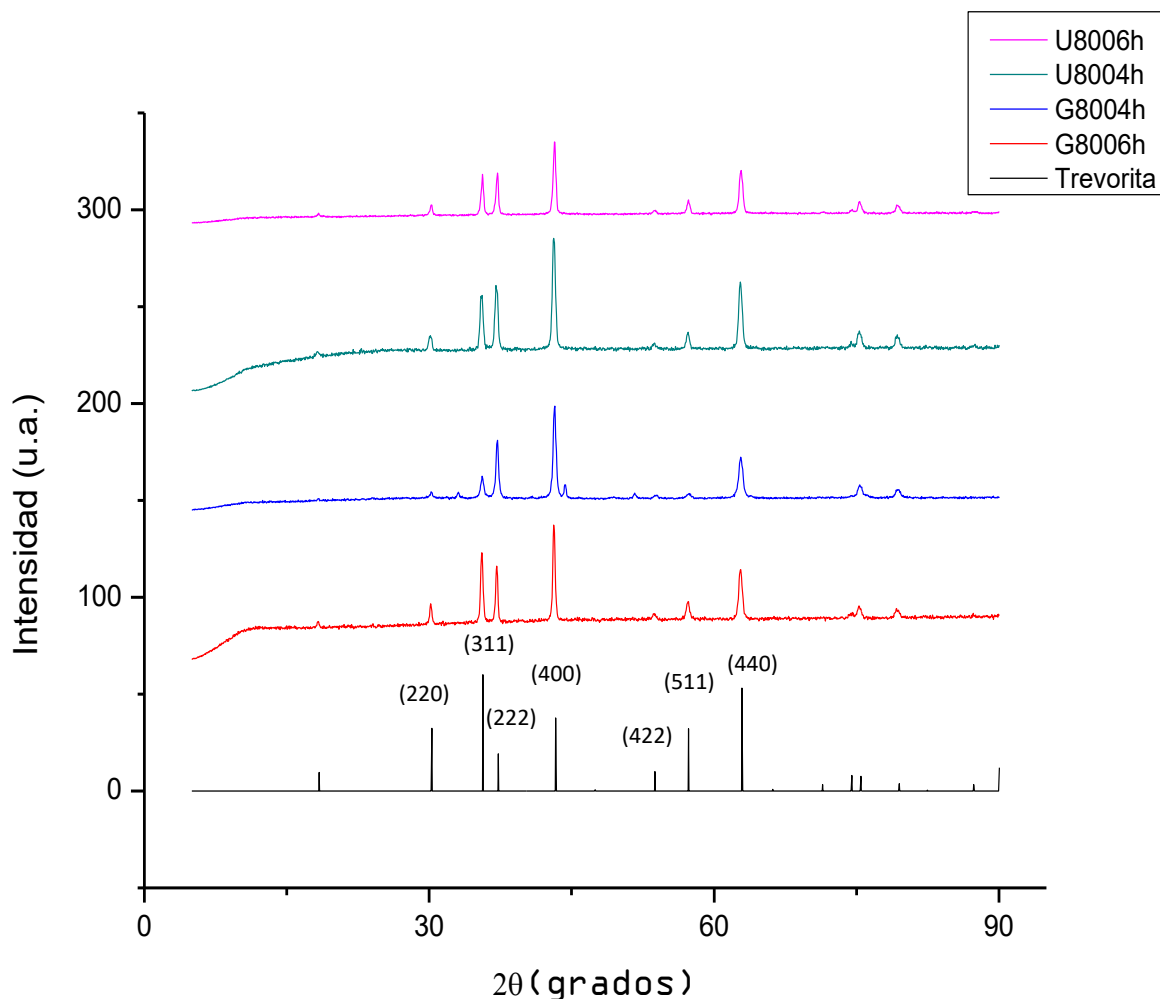


Figura 13 Difractogramas del óxido mixto sintetizada con el método de auto combustión en solución, U8006h y U8004h, son síntesis que utilizan como combustible la urea con tratamiento térmico de 800 °C de 6 y 4 horas respectivamente, G8006h y G8004h son experimentos utilizando como combustible glicina y se le dio tratamiento térmico de 800 °C durante 6 y 4 horas respectivamente.

En la figura 13 se puede observar los difractogramas de las distintas experimentaciones de auto-combustión, en el experimento a 600 °C se observa que la intensidad del plano (110) a 18° en 2θ su intensidad es demasiado baja, además en el caso de la glicina con un tratamiento térmico a 600 °C se observa una impureza que concuerda con una señal de la hematita.

En el caso de los tratamientos a 800° C con glicina se puede observar que todas las señales concuerdan con todos los planos del óxido mixto que se desea obtener,

Las intensidades varían en el caso de los experimentos realizados con urea, esto es debido a que la señal del óxido de níquel(II) se solapa con la señal ubicada en el ángulo 37° en 2θ del óxido mixto.

La glicina resulta ser la mejor opción para generar el óxido mixto, esto es debido a que con la glicina puede obtenerse una fase pura del óxido mixto, la pureza y la cristalinidad se atribuyen a la generación de mayor cantidad de calor durante la combustión.

Una reacción química más rápida y un mayor calor generado tiende a crecimiento y aglomeración de partículas, siendo así el método de auto-combustión utilizando glicina como combustible con un tratamiento térmico de 800 °C la mejor opción para generar el óxido mixto.

El análisis de difracción de rayos X, reveló que se obtuvo un óxido mixto con una estructura tipo trevorita, esto se corroborada con la tarjeta de datos ICDD número 00-010-0325, Este material posee una estructura tipo espinela.

Para observar diferencias morfológicas en las superficies de los diferentes óxidos a utilizar en este trabajo, se realizó micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM).

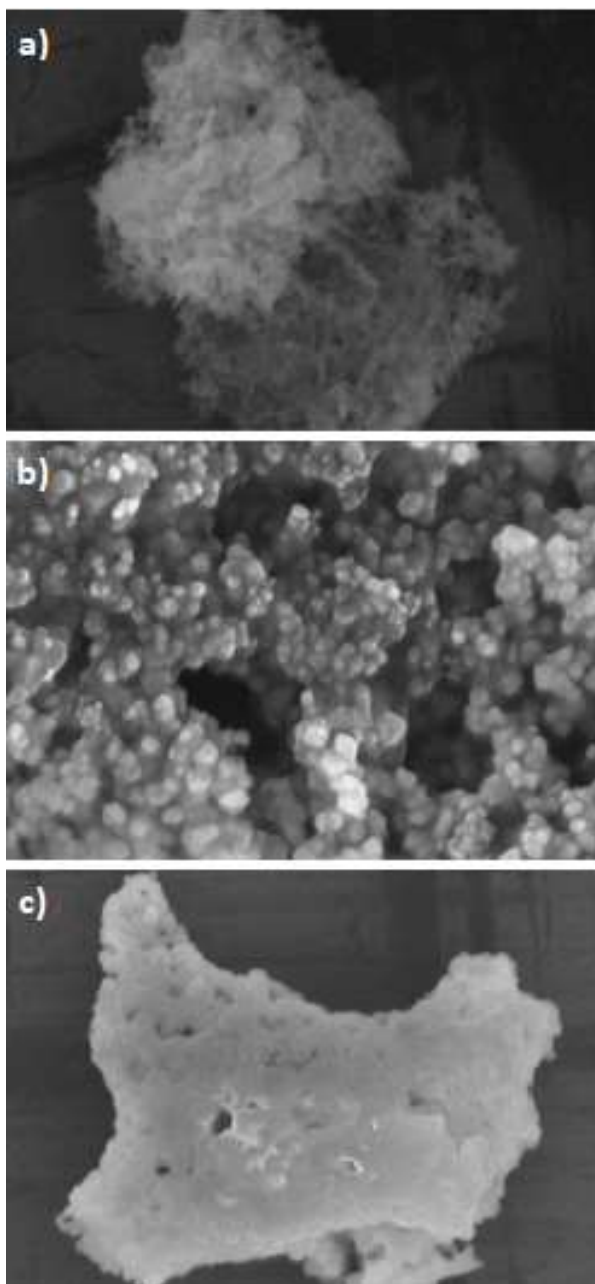


Figura 14 Imágenes de SEM de los óxidos utilizados en las pruebas de adsorción de asfaltenos: a) hematita b) NiO y c)  $Ni_{(3/2)}Fe_{(8/3-x)}O_4$

La figura 14 nos muestra las micrografías de los tres materiales, siendo la figura 14a el de la hematita, el cual se observa una superficie altamente rugosa, con una morfología fibrosa, en el caso de la figura 14b el cual es el óxido de níquel(II) muestra también una alta rugosidad, sin embargo su superficie presenta una serie de gránulos aglomerado y por último la figura 14c que es el óxido mixto sintetizado, muestra una superficie menos rugosa que a) y b), además de que se observan gránulos aglomerados, por lo tanto el efecto de área superficial sobre la capacidad de adsorción será favorecido en el caso de la hematita, seguido por el óxido de níquel(II) y por último el óxido mixto.

#### **4.5 Capacidades de adsorción de asfaltenos**

En este trabajo se utilizaron dos fuentes de asfaltenos, como se menciona en la sección 4.1, los asfaltenos denominados como AP1 cuentan con grupos éter en su estructura, mientras que los asfaltenos denominados como AP2 cuentan con aminas primarias como grupos funcionales, esto hace que los asfaltenos AP2 por sus grupos sea más electronegativos, es decir prefieran en su mayoría los cationes positivos, además como se menciona en distintos trabajos estos asfaltenos tienden a precipitarse con mayor facilidad.

Las soluciones de asfaltenos en solución presentaron una tonalidad negro oscuro, mientras menor es la concentración de los asfaltenos, más clara es la solución, este comportamiento se presentó para ambos tipos de asfaltenos, los asfaltenos AP1 presentaron mayor dificultad para disolverse.

Las soluciones de asfaltenos utilizaron como disolvente el tolueno, y para medir las concentraciones se empleó la técnica de espectroscopía UV-Vis, antes de hacer las mediciones se hicieron curvas de calibración para ambos tipos de asfaltenos, diluyendo las soluciones hasta ser medibles en el equipo.

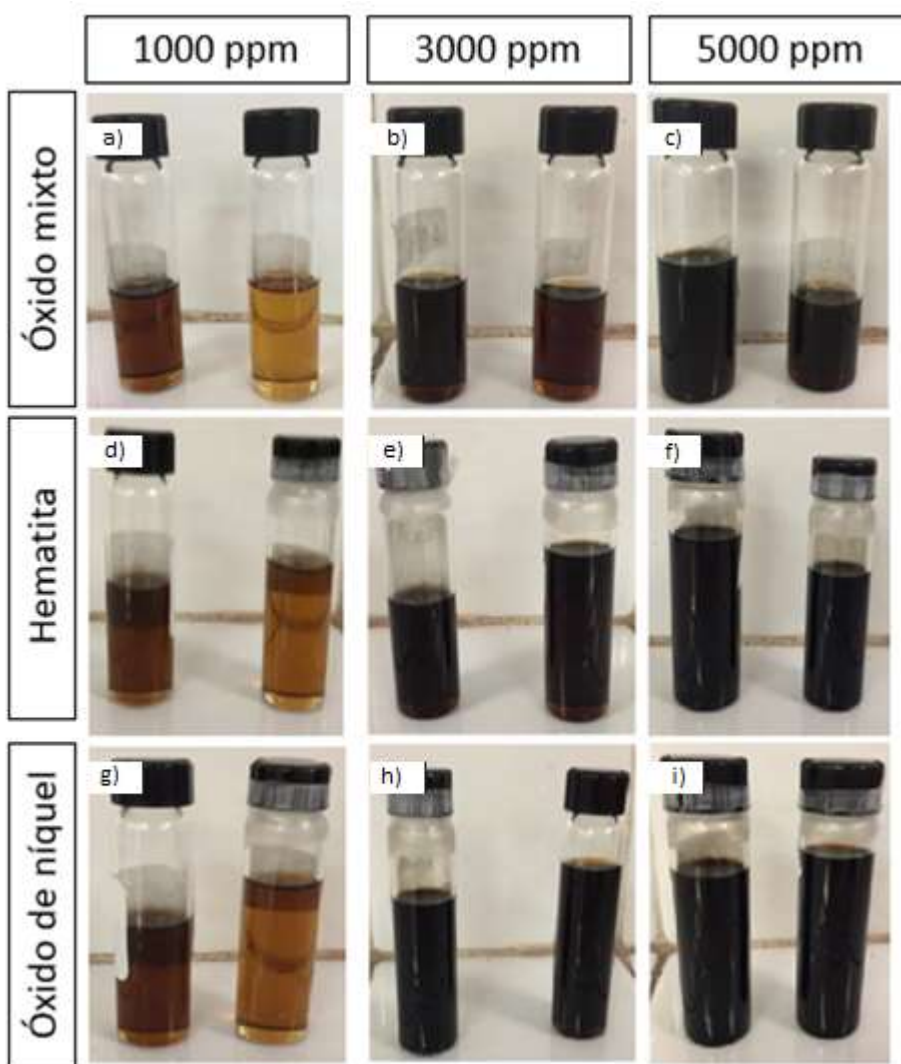


Figura 15 soluciones antes y después de las pruebas de capacidad de adsorción.



Para las pruebas de adsorción se pusieron en contacto los adsorbentes durante un lapso de 24 h, después de separar las soluciones del adsorbente cambia la tonalidad de la solución hacia una más clara, como se muestra en la figura 15

Donde a, b y c son las soluciones de asfaltenos que se pusieron en contacto con el óxido mixto, mientras d, e y f, se pusieron en contacto con la hematita y por último son las soluciones de asfaltenos que se pusieron en contacto con el óxido de níquel(II), cabe resaltar que las mayores diferencias se observan en las soluciones de 1000 ppm, además las soluciones que se pusieron en contacto con el óxido mixto presentan una coloración más clara en comparación a los otros dos adsorbentes.

Las curvas de calibración mostraron tener una correlación de 0.9988 y 0.9986 para AP1 Y AP2 respectivamente, además que las longitudes de onda que se tomaron para las mediciones son de 400 nm en ambos casos. Las concentraciones en la solución se hicieron aplicando la ley de Lambert-Beer, la longitud de onda obtenida es muy similar a la reportada por Francisco L. *et.al.*<sup>79</sup>

La capacidad de adsorción se llevó acabo a temperatura de 25 °C y la cantidad adsorbida  $q$  en unidades de mg de asfaltenos /g de adsorbente, se estimó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q = \frac{C_0 - C_E}{W} V \quad (\text{Ec .1})$$

Donde  $C_0$  (mg/L) y  $C_E$  (mg/L) es la concentración inicial y en el equilibrio, respectivamente;  $V$  (L) es el volumen de la solución y  $W$  (g) es la cantidad de adsorbente agregado a la solución.

#### **4.5.1 Adsorción de asfaltenos AP1**

En la figura 16 se presentan las cinéticas de adsorción para el óxido mixto, el óxido de níquel(II) y la hematita en contacto con soluciones de asfaltenos AP1, las cuales se realizaron en soluciones de tolueno y analizaron con espectroscopía UV-Vis como se describe en la sección 4.5, se observó dos etapas en la cinética de adsorción. La primera etapa se caracteriza por una adsorción rápida, esto es debido a las fuerzas de atracción electrostáticas y de Van Der Waals, mientras que la segunda etapa se observa una adsorción más lenta que la primera, esta adsorción gradual en la superficie de los óxidos se debe a reacciones de acomplejación.

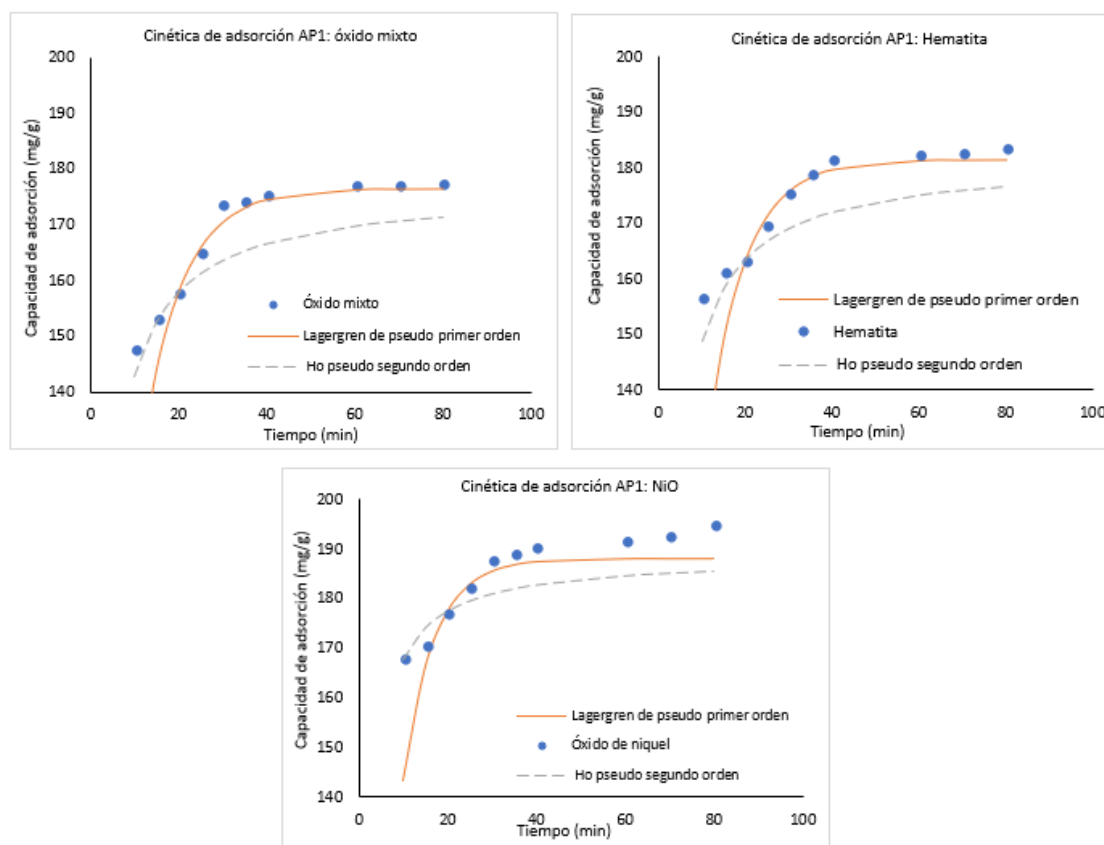


Figura 16 Cinéticas de adsorción de la hematita, NiO y  $Ni_{(3/2)}xFe_{((8/3)-x)}O_4$ , en un rango de 10- 80 min, utilizando soluciones de asfalteno AP1 a una concentración de 1000 ppm.

Además, las cinéticas de adsorción muestran que el óxido mixto y el óxido de níquel(II) adsorben la mayor cantidad de asfaltenos a los 30 min, mientras que la hematita alcanza los adsorbe a los 40 min.

Los datos obtenidos experimentalmente se analizaron con el modelo de Lagergren de pseudo primer orden y el modelo de Ho de pseudo segundo orden. Según los valores de  $R^2$  que se muestran en la tabla 4, el modelo de pseudo segundo orden se comparó mejor con los datos experimentales que indican que la adsorción química es el mecanismo dominante en la adsorción de asfaltenos

Tabla 4 Parámetros de los modelos cinéticos a) Lagergren pseudo primer orden b) Ho pseudo segundo orden, para los distintos óxidos en asfaltenos AP1.

AP1						
Óxidos	Temperatura (K)	C <sub>0</sub> (mg/L)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
			K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Óxido mixto	298	1000 ppm	0.1122	0.9447	0.0024	0.9654
Hematita	298	1000 ppm	0.1156	0.9106	0.0025	0.9587
Óxido de níquel(II)	298	1000 ppm	0.1431	0.8974	0.0044	0.9681

En la figura 17 se observa las capacidades de adsorción de los tres óxidos, en soluciones AP1 a una temperatura de 25 °C, las soluciones fueron preparadas en tolueno y se utilizaron tres concentraciones distintas, 1000, 3000 y 5000 ppm.

El óxido de níquel(II) tiene una mayor capacidad de adsorción en todas las concentraciones de asfaltenos, siendo su mayor capacidad de adsorción 1154.14 mg/g. seguido por la hematita con 1124.53 mg/g y por último el óxido mixto el cual posee una capacidad de adsorción de 961.95 mg/g. La diferencia entre la hematita y el óxido de níquel(II) es de un 2.5%, mientras que la diferencia del óxido de níquel(II) y el óxido mixto es de un 16.65%.

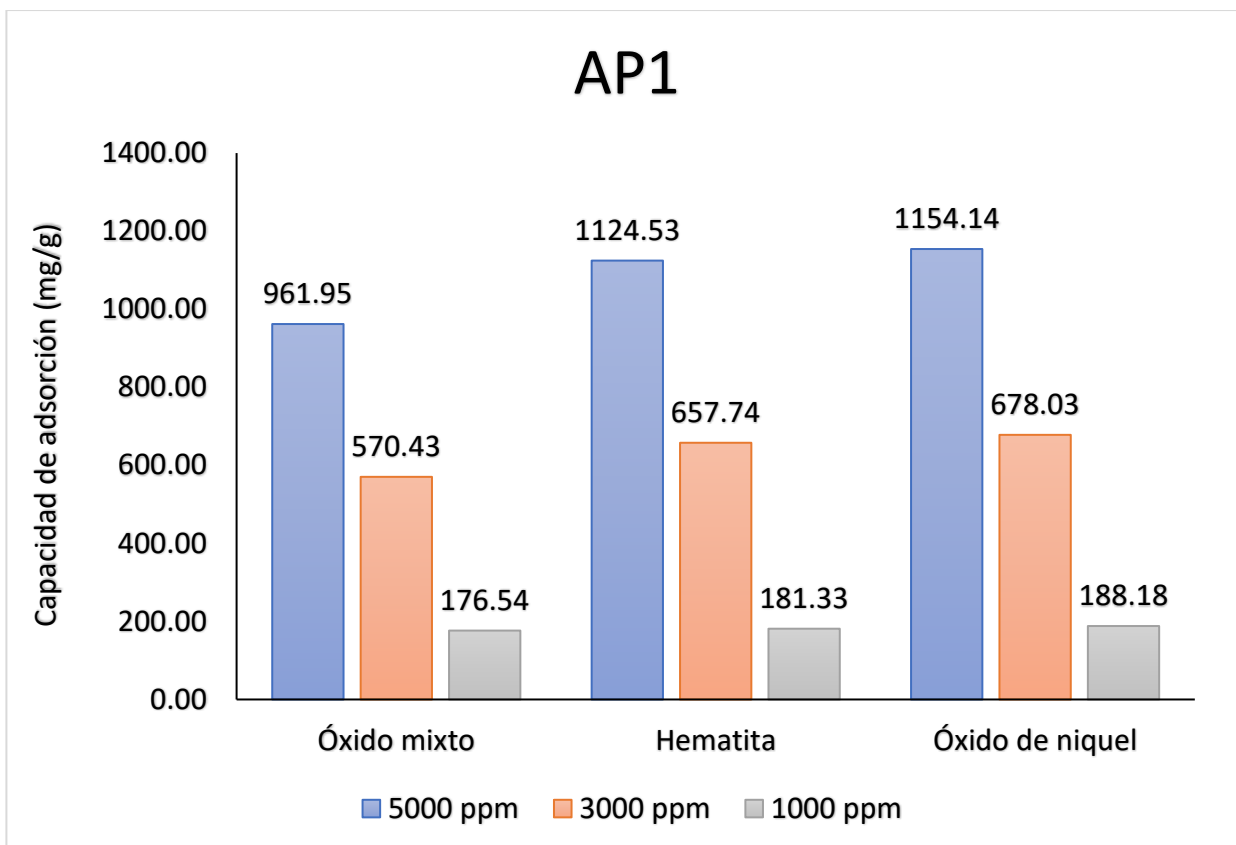


Figura 17 Capacidades de adsorción de la hematita, el óxido de níquel(II) y el óxido mixto ( $\text{Ni}_{(3/2)x}\text{Fe}_{((8/3)-x)}\text{O}_4$ ), utilizando soluciones de asfalto AP1 a distintas concentraciones (1000, 3000 y 5000 ppm).

En este caso el óxido de níquel(II) muestra una mayor capacidad de adsorción que los otros dos óxidos, esto se puede explicar con lo reportado por Nashaat N. *et.al*<sup>55</sup>, donde menciona que la presencia de heteroátomos en asfaltenos los hace ligeramente polar y aumenta la quimisorción de los óxidos, además, la presencia de grupos aromáticos en los asfaltenos provocan uniones entre los electrones  $\pi$  a los orbitales d vacíos de los metales de transición en los óxidos.

En el caso del óxido mixto, este material no tiene interacciones tan fuertes con los grupos éter de los asfaltenos, sin embargo, su capacidad de adsorción solo

disminuye un 15 %, esto se puede explicar que pese a no ser afín a los grupos éter, tiene buena afinidad hacia los anillos aromáticos del asfálteno AP1.

#### **4.5.2 Adsorción de asfaltenos AP2**

En la figura 18 se muestran las cinéticas de adsorción para los tres óxidos a comparar en este trabajo (hematita, óxido de níquel(II) y el óxido mixto), en este caso se utilizaron soluciones con asfaltenos AP2, en tolueno, utilizando concentraciones de 1000, 3000 y 5000 ppm, los licores obtenidos después del proceso de adsorción se analizaron utilizando la técnica de espectroscopia UV-Vis, utilizando una longitud de onda de 401 nm.

Al igual que las cinéticas de adsorción para los asfaltenos AP1 mostrado en la sección 4.5.1, se observa el mismo comportamiento en estas cinéticas, es decir, estas cinéticas presentan los mismos dos pasos, la etapa de adsorción rápida y la etapa de adsorción lenta. Aunque el comportamiento general de las muestras en la cinética es el mismo, el tiempo en el que culminan la primera etapa de la adsorción es distinto, en el caso del óxido mixto la adsorción llega al equilibrio a los 15 min aproximadamente, mientras que la hematita presenta su cambio de etapa a los 40 min al igual que el óxido de níquel(II).

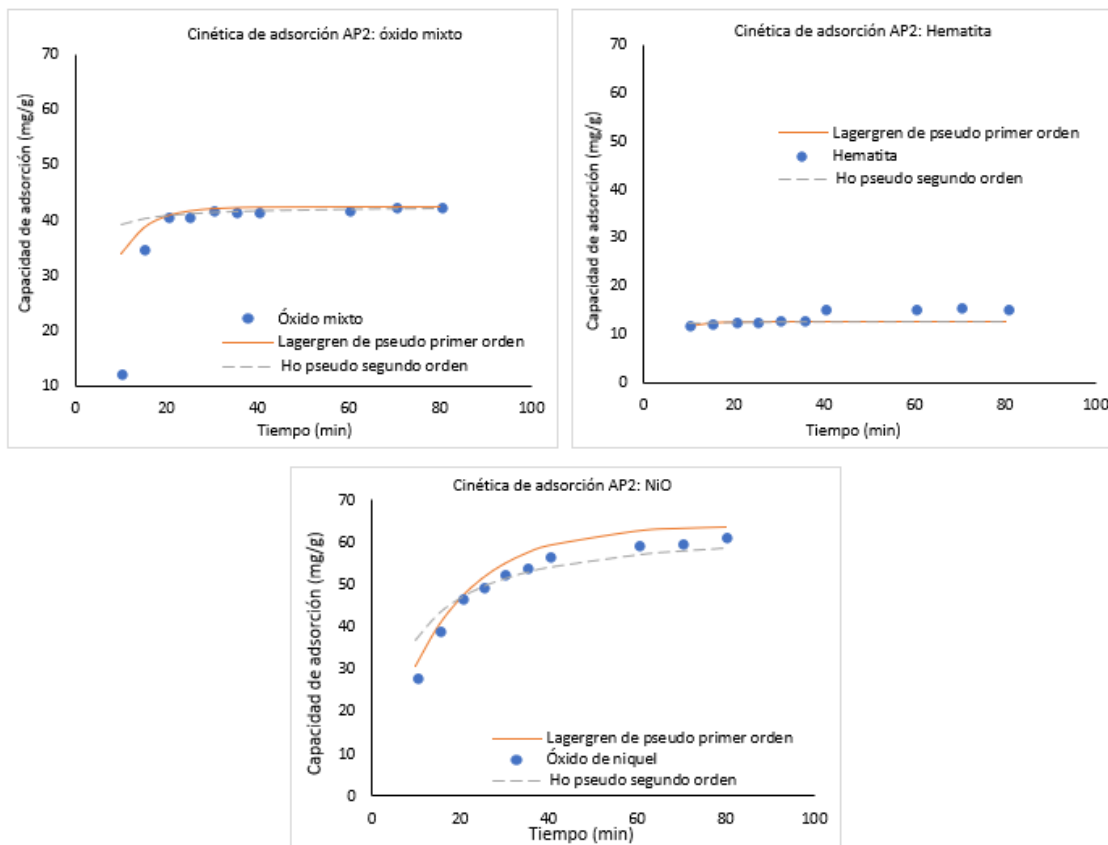


Figura 18 Cinéticas de adsorción en una disoluciones de asfálteno AP2 a una concentración de 1000 ppm, utilizando como adsorbentes hematita, NiO y  $Ni_{(3/2)}xFe_{((8/3)-x)}O_4$

Los datos obtenidos experimentalmente, también, se analizaron con el modelo de Lagergren de pseudo primer orden y el modelo de Ho de pseudo segundo orden. Sin embargo, según los valores de  $R^2$  que se muestran en la tabla 5, el modelo de pseudo primer orden se ajustó mejor con los datos experimentales que indican que la adsorción física es el mecanismo dominante en la adsorción de asfaltenos, con excepción de la hematita que sigue adecuándose al modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 5 Parámetros de los modelos cinéticos a) Lagergren pseudo primer orden  
b) Ho pseudo segundo orden, para los distintos óxidos en asfaltenos AP2.

AP2						
Óxidos	Temperatura (K)	C <sub>0</sub> (mg/L)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
			K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Óxido mixto	298	1000 ppm	0.1612	0.9681	0.0284	0.8818
Hematita	298	1000 ppm	0.2474	0.5482	0.5516	0.8036
Óxido de níquel(II)	298	1000 ppm	0.0650	0.9954	0.0021	0.9924

En la figura 19 se aprecia las capacidades de adsorción del óxido mixto, el óxido de níquel(II) y la hematita, utilizando soluciones AP2 a temperatura ambiente, todas las soluciones preparadas tenían como solvente tolueno y fueron preparadas a tres diferentes concentraciones, 1000, 3000 y 5000 ppm.



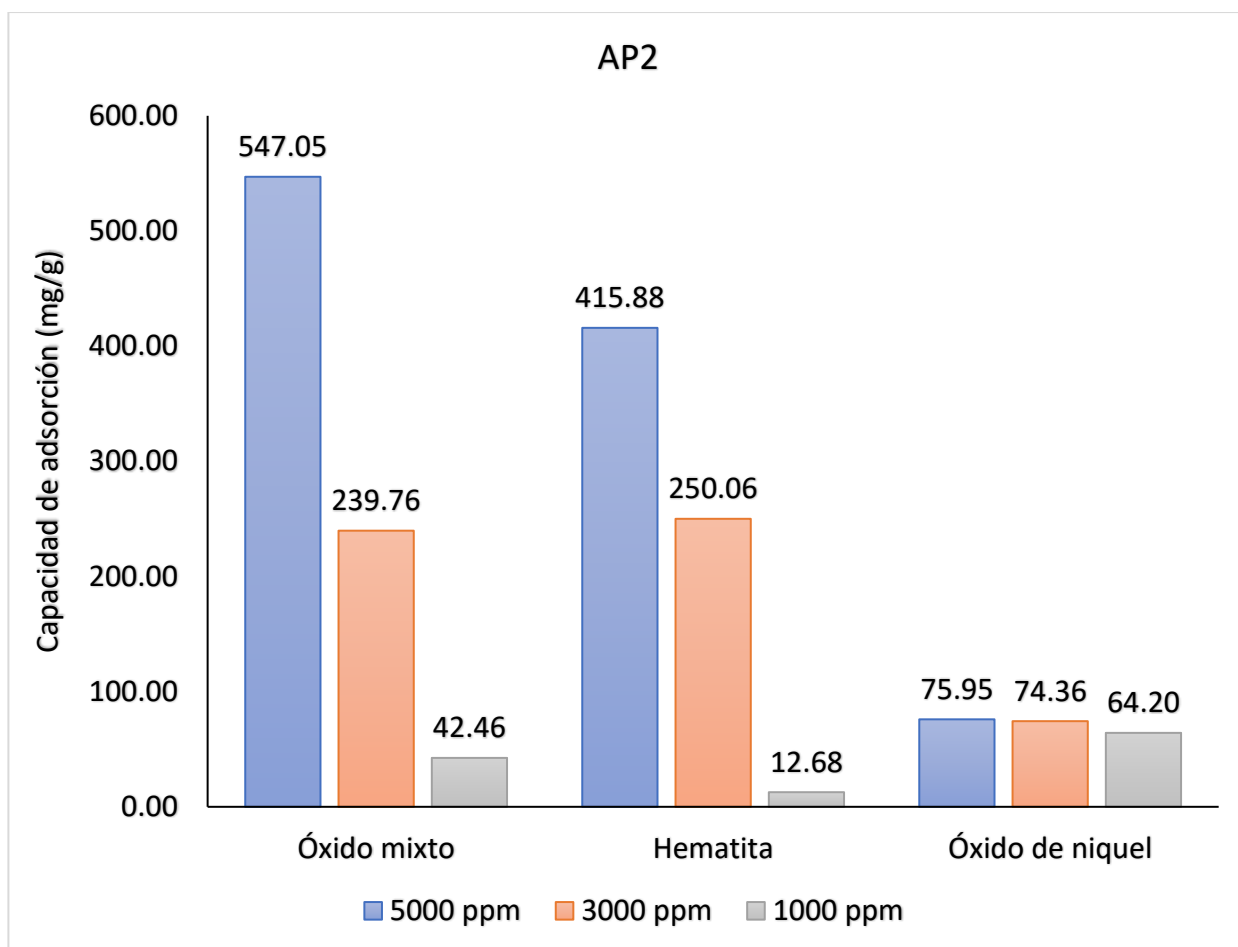


Figura 19 Capacidades de adsorción de la hematita, el óxido de níquel(II) y el óxido mixto ( $Ni_{(3/2)} \times Fe_{((8/3)-x)} O_4$ ), utilizando soluciones de asfalteno AP2 a distintas concentraciones (1000, 3000 y 5000 ppm).

Los resultados varían significativamente en el caso de las pruebas con AP2, en este caso las capacidades adsorción de asfaltenos son menores que las obtenidas con las disoluciones AP1, además, el óxido mixto es ahora el que tiene mayor capacidad de adsorción, especialmente a 5000 ppm, donde cuenta con una capacidad de adsorción de 547 mg/g, seguido por la hematita con 415.88 mg/g y por último el óxido de níquel(II) con 75.95 mg/g. Para las soluciones a 3000 ppm, le hematita tiene la mayor capacidad de adsorción seguido por el óxido mixto con 239.76 mg/g y por último el óxido de níquel(II) con 74.36 mg/g. Las

capacidades de adsorción en soluciones con 1000 ppm de AP2 muestran como mejor adsorbente el óxido de níquel(II) con 64.24 mg/g, seguido por el óxido mixto con 42.46 y por último la hematita 12.68 mg/g.

Así mismo, cabe resaltar que la hematita sigue teniendo un comportamiento de segundo orden es decir, adsorción química entre unión de los electrones  $\pi$  a los orbitales d vacíos en el metal de transición, sin embargo, tanto el óxido de níquel(II) como el óxido mixto, presentan adsorción física, más concretamente interacciones de Van der Waals, en las superficies de los óxidos, siendo estas más fuertes en el óxido mixto, de tal manera que el óxido mixto tiene una mayor capacidad de adsorción que los demás óxidos.

Las cinéticas del óxido mixto muestran que la primera etapa, la cual se caracteriza por las interacciones en la superficie del material, es especialmente rápida en el óxido mixto, esto se debe a que al igual que la hematita ambos óxidos tienen la capacidad de desestabilizar los asfaltenos tal y como reporta J. Adams *et. al.* <sup>41</sup> con los óxidos de hierro, sin embargo, las interacciones entre asfaltenos y el óxido en este caso es más débil, que el de la hematita, debido al tipo de adsorción, cabe resaltar, que la presencia del níquel en el óxido mixto favorece las fuerzas de Van Der Waals del material.

esto no ocurre con el óxido mixto debido a que su estructura iones de níquel, los cuales favorecen la segunda etapa de adsorción.

El efecto de la concentración en este caso es más notable en la hematita y el óxido mixto, debido a que a mayor concentración estos óxidos tienen mayor

capacidad de desestabilización del sistema, no obstante, en el caso del óxido de níquel, esto no se aprecia a las tres concentraciones, esto se debe a que las interacciones del óxido de níquel(II) y los asfaltenos AP2 son tan débiles que no son retenidos en su superficie, es decir, el óxido de níquel(II) solo puede adsorber los asfaltenos que se encuentran inestables en la solución, porque sus interacciones no desestabilizan a los asfaltenos.

#### **4.6 Capacidad de remoción de petróleo**

La medición de la capacidad de adsorción del petróleo es importante, debido a que, para ser implementado en los yacimientos, si el adsorbente es más afín al petróleo eso quiere decir que tendrá menos capacidad para adsorber los asfaltenos, debido a esto el adsorbente no podrá cumplir su función de remover los asfaltenos.

Las pruebas se repitieron cinco veces, cada repetición en un día distinto, para el óxido mixto, la hematita y el óxido de níquel(II) se obtuvieron unas desviaciones estándar de 0.001, 0.0021 y 0.0007 respectivamente, además, el análisis de varianza muestra que el valor de F es de 0.43, siendo este menor que el valor crítico de F el cual es de 4.75, esto quiere decir que el experimento es reproducible.

En la figura 20 se puede observar las capacidades de adsorción de petróleo para los distintos óxidos, siendo la hematita el que posee la mayor capacidad de

adsorción con 0.0344 mg/g, seguido por el óxido de níquel(II) 0.0019 mg/g y por último óxido mixto con 0.0017 mg/g.

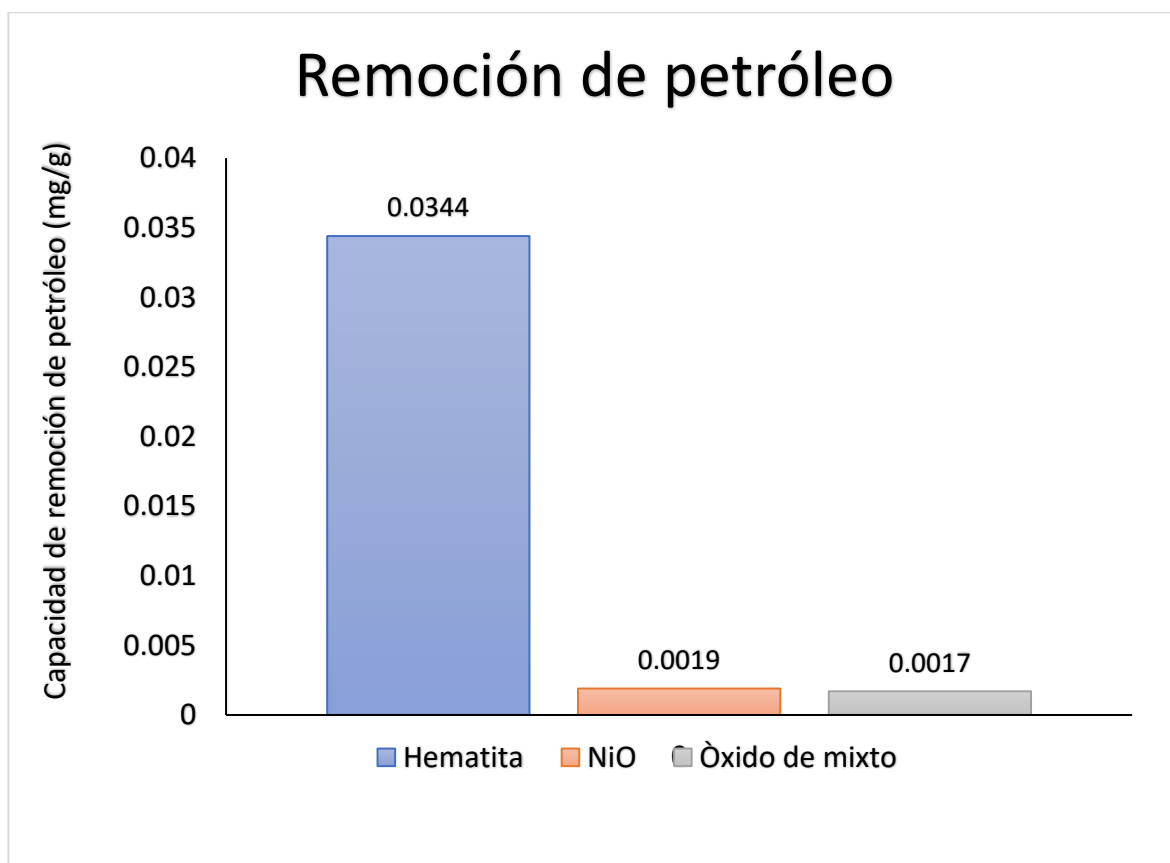


Figura 20 Remoción de petróleo en la hematita, óxido de níquel(II) y el óxido mixto.

En reportes previos, la hematita ha demostrado tener capacidad de adsorber otros componentes esto debido a la afinidad que este tiene por los hidrocarburos

aromáticos, sin embargo en este caso se puede ver favorecido por la rugosidad de la superficie de la hematita, en el caso del óxido de níquel(II) y el óxido mixto, ambos en su gran mayoría tienen níquel como catión, que es más afín a los grupos funcionales más electro negativos, además la falta de rugosidad en la superficie del óxido mixto es un factor desfavorable para adsorber petróleo en su superficie.

## 5. CONCLUSIONES

A partir de esta Tesis se destacan las siguientes conclusiones:

- En esta tesis se extrajeron con éxito dos tipos de asfaltenos, utilizando lavados con n-heptano. Los asfaltenos AP1 que tienen grupos funcionales éter, confirmado por que corresponden a vibraciones de tensión entre C-O, en el espectro de infrarrojo y en el caso de los asfaltenos AP2 contiene grupos aminos como se observa en las bandas de flexión del enlace N-H en los números de onda  $1640$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  del espectro de infrarrojo.
- La hematita se logró sintetizar mediante la técnica de precipitación controlada, esto se confirmó mediante la desaparición en las bandas de tensión Fe-OH correspondientes al hidróxido de hierro(III) situadas en  $750$ ,  $860$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de infrarrojo y corroborado mediante DRX, comparando sus planos con los ya reportados. Además, la técnica de SEM muestra que mediante esta síntesis la morfología de la hematita es de aguja.
- La técnica de precipitación controlada también se utilizó para la síntesis del óxido de níquel(II), la morfología obtenida mediante esta técnica es esférica, esto confirmado mediante SEM. Cabe destacar que los espectros de infrarrojo muestran la desaparición de las bandas características del hidróxido de níquel de estiramiento y flexión en su enlace O-H, a  $3600\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, además la muestra analizada con DRX confirma que todos los planos concuerdan con lo ya reportado en la base de datos del equipo.

- Se logró sintetizar el óxido mixto  $\text{Ni}_{(3/2)X}\text{Fe}_{((8/3)-X)}\text{O}_4$ , mediante la técnica de auto-combustión utilizando glicina como combustible y con un tratamiento térmico a 800 °C durante 4h. Se descarta el uso de la técnica de auto-combustión con urea como combustible y la técnica de estado sólido, debido a que en ambos casos quedan rastros de óxido de níquel(II), esto fue corroborado por la técnica de DRX.
- Con los datos obtenidos por las cinéticas, podemos sugerir que la quimisorción es el mecanismo predominante en los tres óxidos al adsorber asfaltenos AP1. Por el contrario, para adsorber los asfaltenos AP2, el mecanismo predominante en el óxido mixto y el óxido de níquel(II) cambia a ser fisisorción; por el contrario, la hematita sigue manteniendo su mecanismo de quimisorción.
- Con los resultados de capacidad de adsorción podemos sugerir que tanto con asfaltenos AP1 como AP2 son adsorbidos por el óxido mixto. Sin embargo, en el caso de los asfaltenos AP1, el óxido mixto no es el mejor adsorbente la diferencia es de tan solo el 15% con respecto al óxido de níquel(II).
- En definitiva, el óxido mixto es un material prometedor como adsorbente alternativo, que puede aplicarse en la industria petrolera para remover asfaltenos debido a que es capaz de adaptar su proceso de adsorción a la naturaleza de los asfaltenos.

## 6. RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, se realizan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Evaluar el efecto de la temperatura y la presión en la adsorción del óxido mixto.
- Realizar un estudio de las capacidades catalíticas del óxido mixto sobre los asfaltenos, debido a que los óxidos que lo componen por separado presentan esta capacidad.
- Realizar estudios a más concentraciones para realizar isothermas y adaptarlos a un modelo matemático y estudiar a mayor profundidad el mecanismo de adsorción del óxido mixto.
- Evaluar la reversibilidad de la adsorción de los asfaltenos sobre el óxido mixto (re-uso).
- Realizar nuevos óxidos mixtos mediante la metodología seguida en este trabajo, utilizando sales de níquel, hierro y cobalto.



## 7. REFERENCIAS

1. Sephton, M. A. & Hazen, R. M. On the Origins of Deep Hydrocarbons. *Rev. Mineral. Geochemistry* **75**, 449–465 (2013).
2. Chamkalani, A. Application of LS-SVM Classifier to Determine Stability State of Asphaltene in Oilfields by Utilizing SARA Fractions. *Pet. Sci. Technol.* **33**, 31–38 (2015).
3. Montemayor-Aldrete, J. A., de la Lama-García, A., Cruz, F., del Castillo-Mussot, M. & Ugalde-Véle, P. Impact of Global Energy Resources Based on Energy Return on their Investment (EROI) Parameters. *Perspect. Glob. Dev. Technol.* **15**, 290–299 (2016).
4. Novaki, L. P. *et al.* Solvatochromic and Solubility Parameters of Solvents: Equivalence of the Scales and Application to Probe the Solubilization of Asphaltenes. *Energy and Fuels* **30**, 4644–4652 (2016).
5. Shah, A. *et al.* A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy Environ. Sci.* **3**, 700 (2010).
6. Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel* **89**, 1095–1100 (2010).
7. Martínez-Palou, R. *et al.* Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *J. Pet. Sci. Eng.* **75**, 274–282 (2011).

8. Juyal, P., van Le, N., Yen, A. T. & Allenson, S. J. Effect of crude oil aging on asphaltene inhibitor product recommendation. *J. Dispers. Sci. Technol.* **32**, 1096–1104 (2011).
9. BUCKLEY, J. S. *et al.* Asphaltene Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils. *Pet. Sci. Technol.* **16**, 251–285 (1998).
10. Nassar, N. N., Franco, C. A., Montoya, T., Cortés, F. B. & Hassan, A. Effect of oxide support on Ni-Pd bimetallic nanocatalysts for steam gasification of n-C7 asphaltenes. *Fuel* **156**, 110–120 (2015).
11. Zhang, D. *et al.* Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* 22–43 (2007).
12. Nassar, N. N., Montoya, T., Franco, C. A., Cortés, F. B. & Pereira, P. A. A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Conditions. *Energy & Fuels* **29**, 150528130640009 (2015).
13. Klein, G. C. *et al.* Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure-Drop and Solvent-Drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **20**, 1965–1972 (2006).
14. Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M. & Furuta, A. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. *Catal. Today* **43**, 347–351 (1998).
15. Rogel, E., Miao, T., Vien, J., & Roye, M. Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil. *Fuel* **147**, 155–160 (2015).

16. Ese, M. H., Galet, L., Clausse, D. & Sjöblom, J. Properties of langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: Influence of chemical demulsifiers. *J. Colloid Interface Sci.* **220**, 293–301 (1999).
17. Cho, Y., Na, J.-G., Nho, N.-S., Kim, S. & Kim, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionizati. *Energy & Fuels* **26**, 2558–2565 (2012).
18. Mirzayi, B., Vafaie-Sefti, M., Mousavi-Dehghani, S. A., Fasih, M. & Mansoori, G. A. The effects of asphaltene deposition on unconsolidated porous media properties during miscible natural gas flooding. *Pet. Sci. Technol.* **26**, 231–243 (2008).
19. Ghloum, E. F., Al-Qahtani, M. & Al-Rashid, A. Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* **70**, 99–106 (2010).
20. Park, S. J., Escobedo, J. & Mansoori, G. A. Asphaltene and other Heavy Organic Depositions. *Dev. Pet. Sci.* **40**, 179–205 (1994).
21. Mansoori, G. A., Vazquez, D. & Shariaty-Niassar, M. Polydispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling. *J. Pet. Sci. Eng.* **58**, 375–390 (2007).
22. Das, S. K. & Butler, R. M. 99/00196 Mechanism of the vapour extraction process for heavy oil and bitumen. *Fuel Energy Abstr.* **40**, 20 (1999).

23. Castanier, L. M. & Brigham, W. E. Upgrading of crude oil via in situ combustion. *J. Pet. Sci. Eng.* **39**, 125–136 (2003).
24. Mutyala, S. *et al.* Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. *Fuel Process. Technol.* **91**, 127–135 (2010).
25. Nassar, N. N. Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies. *Energy and Fuels* **24**, 4116–4122 (2010).
26. Arciniegas, L. M. & Babadagli, T. Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent injection at elevated temperatures for heavy oil recovery. *Fuel* **124**, 202–211 (2014).
27. Maqbool, T., Srikiratiwong, P. & Fogler, H. S. Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. *Energy and Fuels* **25**, 694–700 (2011).
28. Stahl, W. J. Compositional changes and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  fractionations during the degradation of hydrocarbons by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1903–1907 (1980).
29. Tavassoli, T., Mousavi, S. M., Shojaosadati, S. A. & Salehizadeh, H. Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples. *Fuel* **93**, 142–148 (2012).
30. Álvarez, E., Trejo, F., Marroquín, G. & Ancheyta, J. The effect of solvent washing on asphaltenes and their characterization. *Pet. Sci. Technol.* **33**, 265–271 (2015).

31. K.B, M. & J.K, A. Development of Nigeria'S Bitumen for National Economic Growth - Opportunities for Membrane Separation Technology. (2016).
32. Ashtari, M., Ashrafizadeh, S. N. & Bayat, M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes. *J. Pet. Sci. Eng.* **82–83**, 44–49 (2012).
33. Shayan, N. N. & Mirzayi, B. Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels* **29**, 1397–1406 (2015).
34. Nwadinigwe, C. A., Anigbogu, I. V. & Ujam, O. T. Studies on precipitation performance of n-heptane and n-pentane/n-heptane on C7 and C5/C7 asphaltenes and maltenes from 350 °C atmospheric residuum of three Nigerian light crudes. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **5**, 403–407 (2015).
35. Pernyeszi, T., Patzkó, Á., Berkesi, O. & Dékány, I. Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **137**, 373–384 (1998).
36. González, G. & Middea, A. Asphaltenes adsorption by quartz and feldspar. *J. Dispers. Sci. Technol.* **8**, 525–548 (1987).
37. Castro, M., de la Cruz, J. L. M., Buenrostro-Gonzalez, E., López-Ramírez, S. & Gil-Villegas, A. Predicting adsorption isotherms of asphaltenes in porous materials. *Fluid Phase Equilib.* **286**, 113–119 (2009).
38. Wang, S., Liu, Q., Tan, X., Xu, C. & Gray, M. R. Adsorption of asphaltenes

- on kaolinite as an irreversible process. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **504**, 280–286 (2016).
39. López-Linares, F., Carbognani, L., Sosa-Stull, C., Pereira-Almao, P. & Spencer, R. J. Adsorption of virgin and visbroken residue asphaltenes over solid surfaces. 1. Kaolin, smectite clay minerals, and Athabasca siltstone. *Energy and Fuels* **23**, 1901–1908 (2009).
  40. Mohammadi, M., Sedighi, M., Hashemi Kiasari, H. & Hosseini, S. M. T. Genetic Algorithm Development for Prediction of Modified Langmuir Isotherm Parameters of Asphaltene Adsorption onto Metal Surfaces: Using Novel Quartz Crystal Nanobalance. *J. Dispers. Sci. Technol.* **36**, 384–392 (2015).
  41. Adams, J. J. Asphaltene adsorption, a literature review. *Energy and Fuels* **28**, 2831–2856 (2014).
  42. Wang, S., Liu, Q., Tan, X., Xu, C. & Gray, M. R. Study of Asphaltene Adsorption on Kaolinite by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy. *Energy Fuels* **27**, 2465–2473 (2013).
  43. Liu, G., Jin, X., Rose, A., Cui, Y. & Glover, C. J. Application of density gradient column to flexible pavement materials: Aggregate characteristics and asphalt absorption. *Constr. Build. Mater.* **72**, 182–188 (2014).
  44. Saraji, S., Goual, L. & Piri, M. Adsorption of asphaltenes in porous media under flow conditions. *Energy and Fuels* **24**, 6009–6017 (2010).

45. Almehaideb, R. A. Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: A modeling approach. *J. Pet. Sci. Eng.* **42**, 157–170 (2004).
46. Clopotel, C. & Bahia, H. The effect of bitumen polar groups adsorption on mastics properties at low temperatures. *Road Mater. Pavement Des.* **14**, 38–51 (2013).
47. Faheem, A. F. & Bahia, H. U. Modelling of asphalt mastic in terms of filler-bitumen interaction. *Road Mater. Pavement Des.* **11**, 281–303 (2010).
48. Abdallah, W. A. & Taylor, S. D. Study of asphaltenes adsorption on metallic surface using XPS and TOF-SIMS. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18963–18972 (2008).
49. Alboudwarej, H., Pole, D., Svrcek, W. Y. & Yarranton, H. W. Adsorption of asphaltenes on metals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 5585–5592 (2005).
50. Owusu-Boakye, A., Dalai, A. K., Ferdous, D. & Adjaye, J. Experimental and kinetic studies of aromatic hydrogenation, hydrodesulfurization, and hydrodenitrogenation of light gas oils derived from athabasca bitumen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 7935–7944 (2005).
51. Kazemzadeh, Y. *et al.* Behavior of Asphaltene Adsorption onto the Metal Oxide Nanoparticle Surface and Its Effect on Heavy Oil Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 233–239 (2015).
52. Ma, X., Sprague, M., Sun, L. & Song, C. Deep desulfurization of liquid hydrocarbons by selective adsorption for fuel cell applications. *ACS Div.*

*Pet. Chem. Inc. Prepr.* **47**, 5768–5775 (2002).

53. Sztukowski, D. M., Jafari, M., Alboudwarej, H. & Yarranton, H. W. Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **265**, 179–186 (2003).
54. Franco, C., Patiño, E., Benjumea, P., Ruiz, M. A. & Cortés, F. B. Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel* **105**, 408–414 (2013).
55. Nassar, N. N., Hassan, A. & Pereira-Almao, P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **384**, 145–149 (2011).
56. Nassar, N. N. . b, Hassan, A. . b & Pereira-Almao, P. . b. Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy and Fuels* **25**, 1017–1023 (2011).
57. Hosseinpour, N., Mortazavi, Y., Bahramian, A., Khodatars, L. & Khodadadi, A. A. Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology. *Appl. Catal. A Gen.* **477**, 159–171 (2014).
58. Nascimento, P. T. H. *et al.* Fractionation of Asphaltene by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass



Spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Coupled to Attenuated Total Re. *Energy & Fuels* **30**, 5439–5448 (2016).

59. Ezeonyeka, N. L., Hemmati-Sarapardeh, A. & Husein, M. M. Asphaltenes Adsorption onto Metal Oxide Nanoparticles: A Critical Evaluation of Measurement Techniques. *Energy & Fuels* **32**, 2213–2223 (2018).
60. Madhi, M., Bemani, A., Daryasafar, A. & Khosravi Nikou, M. R. Experimental and modeling studies of the effects of different nanoparticles on asphaltene adsorption. *Pet. Sci. Technol.* **35**, 242–248 (2017).
61. Marei, N. N. *et al.* Nanosize effects of NiO nanosorbents on adsorption and catalytic thermo-oxidative decomposition of vacuum residue asphaltenes. *Can. J. Chem. Eng.* **95**, 1864–1874 (2017).
62. Abu Tarboush, B. J. & Husein, M. M. Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **378**, 64–69 (2012).
63. Cortés, F. B. & Et Al. Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel. *Energy & fuels* **26**, 1725–1730 (2012).
64. Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P. & Cortés, F. B. Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media. *Energy and Fuels* **27**, 2899–2907 (2013).
65. Franco, C. A., Montoya, T., Nassar, N. N., Pereira-Almao, P. & Cortés, F.

- B. Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles. *Energy and Fuels* **27**, 7336–7347 (2013).
66. Nassar, N. N., Hassan, A., Carbognani, L., Lopez-Linares, F. & Pereira-Almao, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel* **95**, 257–262 (2012).
  67. Setoodeh, N., Darvishi, P. & Lashanizadegan, A. A comparative study to evaluate the performance of coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for adsorption of asphaltene from crude oil in bench scale. *J. Dispers. Sci. Technol.* **0**, 1–10 (2017).
  68. Setoodeh, N., Darvishi, P. & Esmailzadeh, F. *Adsorption of asphaltene from crude oil by applying polythiophene coating on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. Journal of Dispersion Science and Technology* **39**, (2018).
  69. Guzmán, J. D. *et al.* Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments. *Energy and Fuels* **30**, 2052–2059 (2016).
  70. Abu Tarboush, B. J. & Husein, M. M. Dispersed  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes. *Fuel Process. Technol.* **133**, 120–127 (2015).
  71. Xing, C., Hilts, R. W. & Shaw, J. M. Sorption of athabasca vacuum residue constituents on synthetic mineral and process equipment surfaces from

- mixtures with pentane. *Energy and Fuels* **24**, 2500–2513 (2010).
72. Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Diaz, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* **86**, 1216–1231 (2007).
73. Menzel, R. *et al.* Graphene oxide/mixed metal oxide hybrid materials for enhanced adsorption desulfurization of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel* **181**, 531–536 (2016).
74. Berrones, M., Lascano, L. Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada. *Rev. Politécnica* **30**, 91–99 (2009).
75. Mittal, V. K. *et al.* Solid state synthesis of Mg-Ni ferrite and characterization by XRD and XPS. *J. Nucl. Mater.* **335**, 302–310 (2004).
76. Roy, P. K. & Bera, J. Effect of Mg substitution on electromagnetic properties of (Ni<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.20</sub>Zn<sub>0.55</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite prepared by auto combustion method. *J. Magn. Magn. Mater.* **298**, 38–42 (2006).
77. Lenka, R. K., Mahata, T., Sinha, P. K. & Tyagi, A. K. Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels. *J. Alloys Compd.* **466**, 326–329 (2008).
78. Liu, K.-C. Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 124 (1996).
79. Lopez-Linares, F. *et al.* Adsorption of athabasca vacuum residues and their visbroken products over macroporous solids: Influence of their

molecular characteristics. *Energy and Fuels* **25**, 4049–4054 (2011).